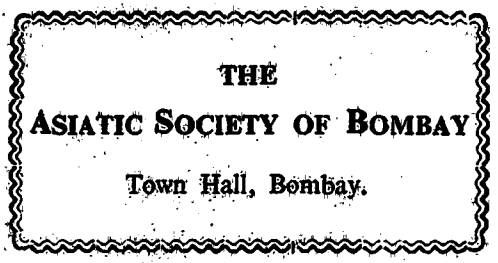
00034221



Digitized with financial assistance from the
Government of Maharashtra
on 23 March, 2016

TRAITÉ
DE CHIMIE
GÉNÉRALE, ANALYTIQUE
INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

CORBEIL. — Typographie et stéréotypie de CRÉTÉ.

TRAITÉ

DE CHIMIE

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

PAR

J. PELOUZE

Membre de l'Institut,
président de la Commission
des monnaies.

E. FREMY

Membre de l'Institut,
professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

TROISIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

TOME PREMIER

CHIMIE INORGANIQUE

I

MÉTALLOÏDES.

34221
ac

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1860

00034221

AVERTISSEMENT

DE LA TROISIÈME ÉDITION.

Les changements que nous avons introduits dans la troisième édition de notre *Traité de chimie*, sont d'une telle importance que cet ouvrage peut être considéré comme entièrement nouveau.

La chimie était étudiée, dans les éditions précédentes, surtout au point de vue général. Nous donnions, il est vrai, des notions d'analyse chimique et nous faisions connaître les principales applications de la chimie à l'industrie ; mais le cadre de notre ouvrage ne nous avait pas permis de traiter ces questions d'une manière complète.

Dans notre nouvelle édition, au contraire, nous nous sommes non-seulement proposé de présenter aux savants tous les faits de chimie générale qu'il est utile de connaître dans les recherches du laboratoire, mais encore nous avons exposé toutes les méthodes analytiques qui ont été sanctionnées par l'expérience et qui permettent de faire des déterminations exactes. Le chimiste trouvera donc dans notre Traité, tous les renseignements qui peuvent faciliter ses recherches.

Nous avons voulu que notre livre pût rendre les mêmes services aux industriels et aux agriculteurs ; aussi avons-nous donné aux applications de la chimie un grand développement.

Par les détails qu'il présente sur les opérations industrielles, par la précision des renseignements fournis sur la disposition des appareils, notre ouvrage sera, nous l'espérons, d'une utilité réelle aux personnes qui s'occupent d'industrie ; il les guidera dans leurs essais et leur fera connaître des appareils nouveaux à l'aide desquels elles pourront perfectionner leur fabrication.

Cette description exacte des procédés industriels, exigeait le secours de figures nombreuses, soigneusement exécutées et faciles à consulter. Nous avons été secondés dans cette partie de notre tâche et par notre éditeur qu'aucun sacrifice n'a retenu, et par notre habile artiste M. E. Wormser qui a bien voulu exécuter pour nous des figures aussi

remarquables par leur précision que par leur élégance et qui, placées dans le texte, animent nos descriptions et en facilitent l'intelligence.

On voit donc que nous avons donné à cette troisième édition un caractère nouveau en réunissant dans un seul ouvrage les matières qui composent un traité de chimie générale, un traité d'analyse et un traité de chimie industrielle et agricole.

Nous sommes heureux de pouvoir remercier ici publiquement un jeune chimiste, M. L. Grivel, qui, dans le travail considérable que nous avons entrepris, nous a toujours donné un concours aussi actif qu'intelligent.

Paris, août 1860.

J. Pelouze ; E. Fremy.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

On donne le nom de *corps* à toute partie limitée et impénétrable de l'espace.

Lorsque les différents corps agissent les uns sur les autres, ils produisent des phénomènes très-variés, parmi lesquels nous distinguerons les *phénomènes physiques* et les *phénomènes chimiques.*

Les *phénomènes physiques* sont caractérisés par des modifications passagères que subissent les corps sans que leur constitution intime soit changée. Ainsi un bâton de résine que l'on frotte attire les corps légers : le frottement a communiqué à la résine une propriété nouvelle, mais ne lui a fait éprouver aucune altération ; il a donné lieu à un *phénomène physique.*

Les *phénomènes chimiques*, au contraire, sont caractérisés par des altérations profondes dans la constitution des corps ; leurs principales propriétés sont changées.

Si une lame de fer reste exposée à l'air humide, elle se ternit, se couvre de *rouille,* son poids augmente notablement ; le fer, s'unissant à l'oxygène et à l'eau contenus dans l'air, perd la plupart de ses propriétés : cette altération essentielle du fer constitue un *phénomène chimique.*

Lorsque plusieurs corps sont mis en présence, on observe le plus souvent un ensemble de phénomènes qui sont à la fois physiques et chimiques.

Ainsi le phosphore brûlant dans l'oxygène se change en une matière blanche, pulvérulente, très-acide et très-avide d'eau, qu'on appelle *acide phosphorique;* cette transformation est accompagnée d'un dégagement abondant de chaleur, de lumière et d'électricité.

Le chimiste s'occupe de l'acide phosphorique, examine ses propriétés, ses combinaisons avec les autres corps, et détermine le rapport exact de ses éléments.

Le physicien, au contraire, porte son attention sur la chaleur, la lumière et l'électricité qui se sont produites pendant la combustion du phosphore.

On voit que la physique et la chimie ont entre elles des rapports fréquents, mais qu'il est toujours facile de distinguer les phénomènes qui appartiennent à l'une ou à l'autre de ces deux sciences.

Diverses propriétés des corps.

Pour caractériser un corps et en faire l'histoire complète, ce qui est le but spécial de la chimie, il faut en déterminer les propriétés. Les propriétés d'un corps sont réparties en trois groupes qui comprennent les propriétés *physiques*, *chimiques* et *organoleptiques*.

Parmi les *propriétés physiques*, il importe de distinguer celles qui comportent des mesures numériques précises et qui ont par cela même une plus grande valeur comme caractères. Ces propriétés sont la *densité*, la *chaleur spécifique*, la *forme cristalline*, la *solubilité* dans différents liquides, le *point de fusion* et le *point d'ébullition*.

D'autres propriétés physiques moins importantes que les précédentes sont :

La *transparence*, la *translucidité* ou l'*opacité*.

La *couleur* que présente la lumière réfléchie ou la lumière transmise par un corps.

L'*éclat*, qu'on définit le plus souvent par comparaison. Ainsi on dit : *éclat métallique*, *éclat vitreux*, etc.

L'*aspect de la cassure*, qu'on emploie souvent pour donner une idée de la *texture* d'un corps par des expressions telles que celles-ci : *Cassure fibreuse*, *cassure grenue*, *cristalline*, *lamelleuse*, etc.

La *dureté*. On définit cette propriété en indiquant les corps qui sont *rayés* par le corps qu'on veut caractériser : ainsi le diamant, qui n'est rayé par aucun corps, est regardé comme le plus dur de tous.

La *malléabilité*, la *ductilité*, la *ténacité*, la *sonorité*. Ces propriétés s'appliquent surtout aux métaux.

La *fluidité* plus ou moins parfaite, si le corps est à l'état liquide. Ainsi on dit : *liquide mobile*, *visqueux*, etc.

Enfin, il existe d'autres propriétés physiques dont l'étude rentre plus spécialement dans le domaine de la physique : telles sont la *réfraction*, simple ou double, la *conductibilité* pour la chaleur et l'électricité, l'*action sur la lumière polarisée*, etc.

Les *propriétés chimiques* sont celles que l'on constate dans les modifications essentielles que les corps éprouvent en agissant sur d'autres corps : ainsi, pour déterminer les propriétés chimiques du fer, on étudie les actions que ce métal exerce sur l'oxygène, le chlore, le soufre, les acides, etc.

Les *propriétés organoleptiques* sont les causes, inconnues pour la plupart, auxquelles on rapporte les diverses actions que les corps exercent

sur le toucher, l'odorat, le goût, et, en général, sur les organes extérieurs ou intérieurs d'un être vivant.

Le plus souvent ces propriétés ne peuvent être indiquées que par comparaison : ainsi on dit qu'un corps est *gras au toucher;* qu'il a une *odeur éthérée*, une *saveur métallique*, etc.

M. Chevreul a particulièrement appelé l'attention des chimistes sur ce troisième ordre de propriétés qu'il a si justement séparé des propriétés physiques et chimiques.

Corps simples et corps composés.

Les corps sont partagés en deux grandes classes qui comprennent les *corps simples* et les *corps composés*.

Un *corps simple* est un corps dont on n'a pu jusqu'à présent retirer qu'une seule et même substance, en employant tous les moyens dont la science dispose. Ainsi le soufre est regardé comme un corps simple, parce que, de quelque manière qu'on le traite, on n'obtient jamais qu'un corps présentant les mêmes propriétés.

On voit que cette définition n'a rien d'absolu, et qu'un corps, actuellement considéré comme simple, pourra plus tard être décomposé par d'autres moyens d'investigation que ceux que nous possédons aujourd'hui.

Un *corps composé* est celui dont on sépare plusieurs substances douées de propriétés différentes. Si l'on chauffe de l'oxyde de mercure, on en retire de l'oxygène et du mercure; l'oxyde de mercure est donc un corps composé.

Définition du mot Espèce.

Quand on a examiné l'ensemble des propriétés physiques, chimiques et organoleptiques d'un corps, et reconnu s'il est simple ou composé, on peut déterminer à quelle *espèce* il appartient.

C'est à M. Chevreul que l'on doit l'importante définition de l'espèce en chimie. Nous la reproduisons textuellement :

« Dans les corps simples, l'*espèce* est une collection d'êtres simples qui « sont identiques par les propriétés. »

Les divers échantillons de soufre qu'on prépare dans les laboratoires, ou qu'on trouve à l'état natif dans des gisements très-éloignés les uns des autres, présentent tous, quand ils sont convenablement purifiés, un ensemble de propriétés chimiques qui n'appartient à aucun autre corps : ainsi, en s'unissant avec la même quantité de fer, ils donnent tous des composés identiques. Tous ces échantillons forment donc une espèce qui est caractérisée par la réunion d'un certain nombre de propriétés.

Cet ensemble de propriétés est le *caractère distinctif* de l'espèce à laquelle il appartient; une seule propriété, quelque remarquable qu'elle soit, ne peut jamais servir de caractère au corps qui la possède.

« Dans les corps composés, l'*espèce* est une collection d'êtres identiques « par la nature, les proportions et l'arrangement des éléments. »

L'observation prouve que les corps formés d'éléments différents, ou des mêmes éléments en proportions différentes, ne présentent pas les mêmes propriétés : ainsi, pour que des corps composés appartiennent à une même espèce, il faut d'abord qu'ils soient formés des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions.

De plus, certains corps qui satisfont à la double condition que nous venons d'indiquer présentent des propriétés chimiques très-différentes; un grand nombre de combinaisons de carbone et d'hydrogène sont dans ce cas. On dit que les composés de ce genre, appelés *composés isomériques*, diffèrent par l'*arrangement* de leurs éléments. Il faut donc, comme troisième condition, que les éléments soient *groupés* de la même manière dans les corps qui doivent former une même espèce.

L'*aragonite* et le *spath d'Islande* sont deux variétés naturelles de carbonate de chaux qui appartiennent à une même *espèce*, car elles se composent des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions et groupés de la même manière; elles ne diffèrent que par les propriétés physiques. La cellulose et l'acide acétique sont formés d'hydrogène, de carbone et d'oxygène unis dans les mêmes proportions : mais les propriétés chimiques de ces deux corps sont très-différentes, les éléments qui les composent ne sont pas groupés de la même manière; on doit donc les considérer comme deux *espèces* distinctes.

Comme M. Chevreul l'a fait remarquer avec beaucoup de raison, la chimie est donc la seule science qui permette de déterminer à quelle espèce appartient un corps simple ou un corps composé; c'est en cela surtout que la chimie se distingue de la physique.

Divisibilité de la matière.

Un grand nombre d'observations prouvent que l'on peut amener les corps à un état de division extrême. On a depuis longtemps agité cette question : La matière est-elle ou n'est-elle pas divisible à l'infini? Il paraît résulter de l'ensemble des théories chimiques que les corps sont formés de particules extrêmement petites, et indivisibles par tous les moyens mécaniques. On a donné à ces dernières particules le nom de *molécules* ou d'*atomes*.

La constitution d'une molécule varie avec la nature même du corps dont elle fait partie.

La molécule d'un corps simple est formée de parties identiques; la molécule d'un corps composé contient autant de molécules de différentes natures que l'on distingue d'éléments dans le corps composé. Ainsi une molécule d'oxyde de mercure est formée d'une molécule d'oxygène et d'une molécule de mercure. Mais toutes les molécules d'oxyde de mercure sont semblables entre elles.

Différents états des corps.

Les corps se présentent sous trois états différents : ils sont *solides*, *liquides* ou *gazeux*.

Un très-grand nombre de corps peuvent affecter ces trois états : tels sont l'eau, l'acide carbonique, l'acide acétique, le soufre, etc.

D'autres, comme le platine parmi les métaux, et la cire parmi les corps organiques, ne sont connus qu'à l'état solide et à l'état liquide. Certains liquides, comme l'alcool, le sulfure de carbone, prennent facilement l'état gazeux, mais restent liquides aux plus basses températures.

Quelques corps, comme la chaux, l'amidon, etc., conservent toujours l'état solide. D'autres, enfin, appelés *gaz permanents*, comme l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, ne sont connus jusqu'à présent qu'à l'état gazeux.

La chaleur, le froid, la compression, les dissolvants, sont souvent employés pour modifier l'état d'agrégation des corps.

C'est par la compression ou le froid, le plus souvent par ces deux moyens réunis, qu'on est parvenu à liquéfier la plupart des gaz. On peut même solidifier un gaz qui est devenu liquide sous une forte pression : dans ce but on diminue la pression à laquelle ce gaz est soumis ; une partie reprend l'état gazeux en enlevant une grande quantité de chaleur latente à l'autre partie, qui se solidifie lorsque l'abaissement de la température est suffisant.

Cohésion, affinité.

La force qui réunit les molécules d'un même corps, simple ou composé, a reçu le nom de *cohésion*. La cohésion est très-grande dans les corps solides, faible dans les liquides, et nulle dans les corps gazeux ; les molécules d'un même gaz tendent au contraire à s'éloigner les unes des autres.

La chaleur tend toujours à détruire la cohésion ; aussi détermine-t-elle souvent la fusion et même la volatilisation des corps solides.

On donne le nom d'*affinité* à la force qui réunit les molécules de plusieurs corps simples pour constituer la molécule d'un corps composé. Ainsi l'oxygène et le mercure sont unis en vertu de leur affinité mutuelle dans la molécule d'oxyde de mercure.

C'est aussi l'*affinité* qui détermine l'union de deux corps composés pour former une combinaison plus complexe : l'acide azotique, par exemple, a de l'*affinité* pour la potasse et s'unit avec elle pour former le composé appelé *nitre* ou *azotate de potasse*.

Toutes les causes qui tendent à détruire la cohésion, telles que la chaleur, la dissolution dans un liquide, tendent généralement à augmenter l'affinité ; aussi un grand nombre de corps ne peuvent-ils s'unir que sous l'influence de la chaleur ou des dissolvants. Toutefois la chaleur détruit un grand nombre de composés ; elle peut même, selon son intensité, séparer les corps qu'elle a d'abord réunis.

Combinaison, mélange.

La *combinaison chimique* est caractérisée par une modification profonde des corps qui se combinent, par le changement de leur odeur, de leur couleur, de leur saveur, etc.; enfin par l'homogénéité complète de la masse produite par la combinaison. Elle est ordinairement accompagnée d'un changement de température, d'une émission de lumière ou d'électricité. Ainsi, lorsqu'on chauffe un mélange de cuivre et de soufre, la chaleur déterminant aussitôt l'affinité du soufre pour le cuivre, on observe un vif dégagement de chaleur et de lumière; il se forme un corps noir homogène, le *sulfure de cuivre*, qui diffère essentiellement et du soufre et du cuivre. Dans ce cas une combinaison chimique s'est opérée.

Dans le *mélange*, au contraire, les corps n'éprouvent pas de modification sensible, point de changement de température, point de dégagement de lumière. Si le mélange est formé de matières solides, on y distingue des particules différentes au moyen de la loupe ou même à l'œil nu; et à l'aide de procédés mécaniques, tels que l'agitation dans un liquide et la décantation rapide du liquide, ou par l'emploi de certains dissolvants, on peut toujours opérer entre les différents corps une séparation qui sert à caractériser le *mélange*.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

Le nombre des corps simples connus jusqu'à présent est de *soixante-deux*.

Les noms de plusieurs des corps simples ont été tirés de quelqu'une de leurs propriétés essentielles. Le mot *chlore*, par exemple, rappelle la couleur verdâtre de ce gaz; le mot *brôme*, l'odeur fétide de ce corps.

On divise les corps simples en deux classes : *Métalloïdes* et *Métaux*.

Cette distinction n'est pas rigoureuse. Ainsi l'arsenic pourrait être placé indifféremment parmi les métaux ou parmi les métalloïdes, et certains métaux, tels que l'antimoine ou l'or, et surtout l'osmium, présentent de l'analogie avec les métalloïdes. Nous adopterons cependant cette division, parce qu'elle a pour elle l'assentiment d'un grand nombre de chimistes, et qu'elle offre d'ailleurs un secours utile pour l'étude des corps simples.

Les métaux se distinguent des métalloïdes par la propriété essentielle de former des bases en s'unissant à l'oxygène ; tandis que les métalloïdes,

en se combinant avec ce gaz, ne produisent jamais que des composés neutres ou acides. On ne connaît aucune *base salifiable* qui résulte de la combinaison d'un métalloïde avec l'oxygène.

Liste des métalloïdes et des métaux par ordre alphabétique.

MÉTALLOIDES.

Arsenic.	Carbone.	Iode.	Silicium.
Azote.	Chlore.	Oxygène.	Soufre.
Bore.	Fluor.	Phosphore.	Tellure.
Brôme.	Hydrogène.	Sélénium.	

MÉTAUX.

Aluminium.	Erbium.	Nickel.	Strontium.
Antimoine.	Étain.	Niobium.	Tantale.
Argent.	Fer.	Or.	Terbium
Baryum.	Glucinium.	Osmium.	Thorium.
Bismuth.	Ilménium.	Palladium.	Titane.
Cadmium.	Iridium.	Pélopium.	Tungstène.
Calcium.	Lanthane.	Platine.	Uranium.
Cérium.	Lithium.	Plomb.	Vanadium.
Chrôme.	Magnésium.	Potassium.	Yttrium.
Cobalt.	Manganèse.	Rhodium.	Zinc.
Cuivre.	Mercure.	Ruthénium.	Zirconium.
Didyme.	Molybdène.	Sodium.	

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

Le principe de la nomenclature chimique, que l'on doit à Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, consiste à désigner les corps composés par des noms indiquant leur composition, et quelquefois même leurs propriétés.

Les *composés oxygénés*, c'est-à-dire les composés qui renferment de l'oxygène, étant les plus nombreux et les plus importants, on a dû d'abord s'occuper de leur nomenclature. Elle est fondée sur les règles suivantes :

I. — COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

Les composés oxygénés comprennent les *oxacides*, les *bases*, les *oxydes neutres* ou *indifférents* et les *sels*.

1° OXACIDES.

On donne le nom d'*acides* aux corps qui ont la propriété de rougir la teinture de tournesol et de se combiner avec les bases en les saturant pour former des sels. Certains acides n'ont pas de saveur et n'agissent

pas sur le tournesol ; on les range parmi les acides parce qu'ils se combinent avec les bases et les saturent, ce qui est la propriété caractéristique des acides.

Les *oxacides* sont produits par la combinaison d'un corps simple, métalloïde ou métal, avec l'oxygène ; leurs noms sont fixés d'après les règles suivantes :

Lorsqu'un corps simple se combine avec l'oxygène en une seule proportion pour former un oxacide, le nom de cet acide se forme du nom français, latin ou grec, qui désigne le corps simple, suivi de la terminaison *ique*.

EXEMPLE : L'oxacide formé par la combinaison du *silicium* avec l'*oxygène* se nomme *acide silicique*.

Quand un corps simple se combine avec l'oxygène en deux proportions pour former deux oxacides, celui qui contient le moins d'oxygène prend la terminaison *eux*, et le plus oxygéné conserve la terminaison *ique*.

EXEMPLE : Les deux oxacides formés par la combinaison de l'*arsenic* avec l'*oxygène* sont appelés *acide arsénieux*, *acide arsénique*.

Lorsque enfin un corps simple se combine en quatre proportions avec l'oxygène, on place la préposition *hypo* avant le nom de chacun des deux acides terminés en *eux* ou en *ique*. Cette préposition indique toujours une quantité d'oxygène plus faible que celle qui est contenue dans l'acide terminé en *eux* ou en *ique* dont le nom n'est pas précédé de cette même préposition *hypo*.

EXEMPLE : Les oxacides formés de *chlore* et d'*oxygène* ont reçu les noms suivants :

Acide hypochloreux ;
Acide chloreux ;
Acide hypochlorique ;
Acide chlorique.

Dans ces composés, la proportion d'oxygène va en augmentant de l'acide hypochloreux à l'acide chlorique.

Il existe un acide plus oxygéné que l'acide chlorique ; on le distingue de celui-ci, et l'on indique en même temps qu'il contient plus d'oxygène que l'acide chlorique pour la même quantité de chlore, en faisant précéder le mot *chlorique* d'une des prépositions *per* ou *hyper*. On le nomme *acide perchlorique* ou *acide hyperchlorique*.

Cette règle a été appliquée à d'autres acides, tels que l'*acide permanganique*.

2° BASES.

Les *bases* sont des composés qui ont la propriété de se combiner avec les acides et de les saturer. Les bases peuvent être insolubles ou solubles dans l'eau ; on donne souvent le nom de *bases alcalines* ou d'alcalis à ces dernières. Elles possèdent en outre une saveur âcre, brûlante ou *caustique*,

qui diffère complétement de la saveur des acides; de plus, elles agissent sur certaines matières colorantes; elles verdissent le sirop de violettes et ramènent au bleu le tournesol rougi par les acides. Ces propriétés servent à reconnaître les bases; mais un grand nombre de bases en sont privées; on les classe parmi les bases, parce que l'on constate qu'elles peuvent s'unir aux acides, ce qui est le caractère essentiel des bases.

On donne souvent le nom d'*oxydes* aux bases salifiables.

3° OXYDES NEUTRES OU INDIFFÉRENTS.

Les *oxydes neutres* ou *indifférents* ne peuvent se combiner ni avec les acides, ni avec les bases; ils n'ont pas de saveur et n'exercent aucune action sur les matières colorantes.

Pour former les noms des bases et des oxydes indifférents, on a adopté les règles suivantes :

Lorsqu'un corps simple ne forme qu'un oxyde en se combinant avec l'oxygène, on désigne ce composé en énonçant le nom collectif *oxyde*, qu'on fait suivre du nom du corps simple précédé de la préposition *de*: ainsi la combinaison du *cadmium* avec l'*oxygène* se nomme *oxyde de cadmium*.

Si le corps simple peut s'unir en plusieurs proportions avec l'oxygène, on désigne les composés qui résultent de cette combinaison en faisant précéder le nom collectif *oxyde* des mots *prot*, *sesqui*, *deut* ou *bi*, *per*, etc., qui expriment des quantités d'oxygène progressivement croissantes.

Exemples : Protoxyde de manganèse, de fer, de cuivre, d'étain.

Sesqui-oxyde de manganèse, de fer, de chrôme.

Bi-oxyde de manganèse, de cuivre, de mercure.

Protoxyde d'azote, deutoxyde d'azote.

On donne souvent le nom de *peroxyde* à celui des oxydes qui contient le plus d'oxygène et qui conserve encore les caractères génériques des oxydes. On dit : peroxyde de fer, peroxyde de manganèse.

Les derniers degrés d'oxydation d'un métal forment presque toujours de véritables acides. Tels sont les acides manganique et permanganique, les acides ferrique, antimonique, stannique, chromique, etc.

4° SELS.

Lorsqu'on fait agir un acide sur une base, on voit ordinairement les propriétés de l'acide et de la base se neutraliser réciproquement : ainsi, l'acide qui d'abord rougissait la teinture de tournesol perd cette propriété à mesure qu'on le mélange avec la base : dans ce cas, l'acide et la base se combinent pour former un *sel*.

Un sel est donc la combinaison d'un acide et d'une base.

Quand on décompose un sel par un courant électrique, l'acide se rend au pôle positif de la pile, et la base au pôle négatif; c'est ce qu'on exprime

en disant que l'acide est l'*élément électro-négatif*, et la base l'*élément électro-positif*.

Pour nommer un sel, on doit avoir égard :

1° A la nature de l'acide; 2° à la nature de la base ; 3° aux proportions suivant lesquelles l'acide et la base sont combinés.

Tout acide dont la terminaison est en *ique* formera des sels dont la terminaison sera en *ate*.

Tout acide dont la terminaison est en *eux* formera des sels dont la terminaison sera en *ite*.

Les nouveaux noms terminés en *ate* ou en *ite* seront suivis de la préposition *de* et du nom de l'oxyde qui entre dans le sel.

Exemples : L'acide sulfurique et le protoxyde de fer donneront le sulfate de protoxyde de fer.

L'acide sulfureux et le protoxyde de fer donneront le sulfite de protoxyde de fer.

L'acide hyposulfurique et le protoxyde de fer donneront l'hyposulfate de protoxyde de fer.

L'acide hyposulfureux et le protoxyde de fer donneront l'hyposulfite de protoxyde de fer.

Il arrive souvent que, pour abréger les noms des sels, on supprime le mot oxyde : ainsi, le sel formé par la combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxyde de plomb est appelé *sulfate de plomb*.

Les corps acides et les corps alcalins ou basiques peuvent se *neutraliser* plus ou moins exactement et perdre plus ou moins complétement leur action sur les réactifs colorés.

Lorsque le sel est aussi rapproché que possible de l'état neutre, son nom est formé d'après les règles précédentes; mais si la proportion de l'acide est plus grande que dans les sels neutres, on donne à ce sel le nom de *sel acide*. C'est ainsi que l'on nomme *sulfate acide de potasse*, la combinaison d'acide sulfurique et de potasse qui rougit la teinture de tournesol.

Si la base est en excès, le nom générique est précédé de la préposition *sous*. Ainsi on dit : *sous-acétate de plomb*, *sous-azotate de bismuth;* les sous-sels sont aussi appelés *sels basiques*. Souvent même, dans la nomenclature des sels acides ou des sels basiques, on indique par le nom du sel les rapports suivant lesquels l'acide et la base se trouvent combinés : ainsi, la quantité de l'acide étant supposée égale à 1 dans le sel neutre, pour nommer un sel acide on emploiera les mots *sesqui*, *bi*, *tri*, *quadri*, suivant que les quantités d'acide seront représentées par 1 1/2, 2, 3, 4, etc.

On dira donc un *sesquisulfate*, un *bisulfate*, un *trisulfate*, etc.

On suivra une règle analogue pour nommer les *sous-sels ;* on joindra au nom du sel les mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*, etc., suivant que les proportions de base relativement à celles qui entrent dans le sel neutre seront 1 1/2, 2, 3, etc. Ainsi on dira : *acétate de plomb tribasique*.

On donne le nom d'*hydrate* aux combinaisons des différents corps avec

l'eau. De là les expressions : *hydrate de chlore, acide sulfurique, hydraté, chaux hydratée* ou *hydrate de chaux,* etc., par opposition à celles de : *acide sulfurique anhydre, chaux anhydre,* etc.

II. — COMPOSÉS BINAIRES DONT L'OXYGÈNE N'EST PAS UN DES ÉLÉMENTS.

HYDRACIDES.

On donne le nom d'*hydracides* à des composés binaires acides qui sont formés par la combinaison de l'hydrogène avec un métalloïde.

Les noms de ces composés se forment du nom du corps simple, qui est quelquefois appelé *radical,* suivi de la terminaison *hydrique.*

Ainsi les hydracides produits par l'union de l'*hydrogène* avec le *chlore,* le *brôme,* l'*iode,* sont nommés *acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique.*

Il est à remarquer que l'hydrogène ne forme jamais qu'un seul hydracide avec le même radical.

Les noms actuels des hydracides ont été substitués aux noms plus anciens, tels que, *acide hydrochlorique, hydrobromique,* etc., afin de placer toujours en première ligne les noms des corps électro-négatifs, *chlore, brôme,* etc., d'après la convention généralement adoptée dans la nomenclature.

COMPOSÉS BINAIRES NEUTRES.

Lorsqu'un métalloïde se combine avec un métal pour former un composé qui n'est ni acide ni basique, on désigne la combinaison en donnant au métalloïde la terminaison *ure* qu'on fait suivre du nom du métal : ainsi les combinaisons du *soufre,* du *chlore* avec le *fer* seront nommées *sulfure de fer, chlorure de fer.*

Cette nomenclature s'applique aussi aux composés binaires qui résultent de la réaction d'un hydracide sur un oxyde; dans ce cas, le radical de l'hydracide prend la terminaison *ure.* Ainsi l'*acide chlorhydrique,* en réagissant sur l'*oxyde de fer,* produit du *chlorure de fer ;* l'*acide sulfhydrique* avec l'*oxyde de mercure* forme du *sulfure de mercure.*

Si le métalloïde se combine avec le métal en plusieurs proportions, on fait précéder le nom générique des prépositions *proto, sesqui, deuto,* ou *bi, trito* ou *tri, quadri, penta, per,* etc. Ainsi, pour nommer les différentes combinaisons du *potassium* avec le *soufre,* qui pour 1 équivalent de métal contiennent 1, 1 1/2, 2, 3, 4, 5 équivalents de soufre, on dira : *protosulfure, sesquisulfure, bisulfure, trisulfure, quadrisulfure, pentasulfure de potassium.*

Certaines bases, comme l'ammoniaque, se combinent intégralement avec les hydracides pour former de véritables sels. Dans ce cas, le sel prend la terminaison *ate :* ainsi, la combinaison de l'*acide chlorhydrique* avec l'*ammoniaque* se nomme *chlorhydrate d'ammoniaque.*

Quand deux métalloïdes se combinent entre eux, le nom du corps qui résulte de la combinaison se compose des noms des deux corps simples, et l'on donne indifféremment à l'un ou à l'autre des métalloïdes la terminaison *ure*.

Toutefois, lorsque le soufre, le chlore, le brôme, l'iode, entrent dans la combinaison, c'est le nom de ces métalloïdes qui se termine en *ure*. Exemple : *sulfure d'arsenic, chlorure de phosphore*, etc.; on ne dit pas : *arséniure de soufre, phosphure de chlore*.

On donne souvent aux combinaisons gazeuses que l'hydrogène forme avec plusieurs métalloïdes des noms qui font exception aux règles précédentes. Ainsi on dit : *hydrogène sulfuré, phosphoré, arsénié, carboné*, au lieu de : *acide sulfhydrique, phosphure, arséniure, carbure d'hydrogène*.

SULFACIDES, SULFOBASES, CHLORACIDES, ETC.

Certains sulfures ont la propriété de s'unir à d'autres sulfures pour produire des combinaisons qui peuvent être comparées aux sels. Le *sulfure de carbone* et le *persulfure d'arsenic*, par exemple, se combinent avec le *sulfure de potassium ;* les composés qui se forment dans ce cas portent le nom générique de *sulfosels*. Les sulfures qui jouent le rôle d'acides sont appelés *sulfacides ;* ceux qui jouent le rôle de bases portent le nom de *sulfobases*. Le sulfure de carbone et le persulfure d'arsenic, par exemple, sont des sulfacides, et on les appelle souvent *acide sulfocarbonique*, *acide sulfarsénique*. Ces noms terminés en *ique* présentent l'inconvénient de faire croire que ces sulfures contiennent de l'oxygène. Les combinaisons formées par ces sulfures avec le sulfure de potassium sont appelées *sulfocarbonate de potasse*, *sulfarséniate de potasse*. Il serait plus exact de dire : *sulfocarbonate de sulfure de potassium*, *sulfarséniate de sulfure de potassium*.

Les chlorures, les bromures, les iodures, se combinent entre eux et forment des corps que l'on peut assimiler aux sels ; l'un des composés binaires joue le rôle d'acide et l'autre le rôle de base. Ainsi, le chlorure d'or, se combinant avec le chlorure de potassium, produit un composé analogue à un sel, que l'on nomme *chloro-aurate de potasse*. On devrait dire *chloro-aurate de chlorure de potassium*, ou, pour abréger, *chloro-aurate de potassium*.

ALLIAGES.

On donne le nom d'*alliages* aux combinaisons des métaux entre eux.

Les alliages dont le mercure fait partie ont reçu le nom d'*amalgames*. Ainsi l'alliage de mercure et d'argent s'appelle *amalgame d'argent*.

Les principes de la nomenclature dite *guytonienne,* du nom de Guyton de Morveau qui en fut le principal fondateur, deviennent insuffisants pour la dénomination des composés qui contiennent plus de quatre éléments et pour celle des corps organiques. On conçoit, du reste, la difficulté d'établir une nomenclature absolument complète pour une science qui, telle que la chimie, fait chaque jour de nouveaux progrès.

Toutefois, la nomenclature guytonienne a rendu à la science des services incontestables par cet ingénieux système de dénomination qui indique, à l'aide de la seule désinence des noms, la composition des différents corps.

Elle suffit, du reste, pour représenter les principaux groupes de la chimie inorganique; car on peut établir en principe général que la plupart des combinaisons ne sont produites que par deux, trois ou quatre éléments, et que celles qui en renferment un plus grand nombre sont très-rares.

Ainsi, la classe des combinaisons à deux éléments, que l'on appelle *composés binaires*, est fort nombreuse; elle comprend : l'eau, la plupart des acides, les oxydes, les sulfures, les chlorures, un grand nombre de substances organiques, telles que des huiles essentielles, des carbures d'hydrogène, etc.

La classe des combinaisons à trois éléments, qui comprend les *composés ternaires*, est plus nombreuse que celle des composés binaires; elle renferme presque tous les sels, des minéraux très-divers, des matières organiques en grand nombre, telles que les sucres, les gommes, les alcools, les éthers, le ligneux, l'amidon, les acides tartrique, citrique, etc.

La classe des combinaisons à quatre éléments, qui comprend les *composés quaternaires*, est déjà moins nombreuse que les deux autres; on y trouve des sels, des minéraux, des matières azotées d'origine végétale ou animale, telles que la quinine, la morphine, la fibrine, la gélatine, etc.

La classe des combinaisons à cinq éléments est moins nombreuse que la précédente; elle comprend quelques matières d'origine végétale ou animale.

Enfin, les combinaisons à six éléments sont fort rares; et l'on ne cite guère de composés qui en contiennent au delà de sept ou huit. La nature semble se refuser à former des combinaisons plus compliquées. Lorsqu'on cherche par des réactions chimiques à réunir dans un composé plus de six ou sept éléments, on obtient, au lieu d'une combinaison homogène, plusieurs combinaisons distinctes entre elles par leur composition et leurs propriétés.

Certaines matières organiques ou inorganiques semblent, il est vrai, contenir un nombre d'éléments supérieur à celui que nous avons indiqué; mais, en les examinant avec soin, on reconnaît qu'elles ne présentent en réalité que des mélanges de plusieurs espèces chimiques différentes, et aucune des propriétés qui caractérisent une véritable combinaison.

Nomenclature allemande.

Un certain nombre de chimistes, et surtout les chimistes allemands, font usage de la nomenclature française avec plusieurs modifications introduites par Berzelius.

Les désinences *eux*, *ique*, sont appliquées aux oxydes et autres composés binaires, pour indiquer les différents degrés de combinaison. Ainsi on dit : *oxyde ferreux*, *oxyde ferrique* (protoxyde de fer, peroxyde de fer); *chlorure stanneux*, *chlorure stannique* (protochlorure d'étain, perchlorure d'étain), etc. Cette nomenclature présente les mêmes inconvénients que celle des acides, quand il y a plus de deux combinaisons à nommer. On a recours alors à des prépositions ou à des noms de nombre : *suroxyde nickélique* (peroxyde de nickel); *carbure dihydrique* (hydrogène bicarboné), *carbure tétrahydrique* (hydrogène protocarboné), etc.

Quand un métalloïde qui se comporte en général comme un corps électro-négatif se combine avec un élément moins électro-négatif que lui, pour produire un composé correspondant à un acide oxygéné, on donne au composé la terminaison *ide* au lieu de *ure*. Ainsi on dit : *fluoride silicique* (fluorure de silicium), parce que ce composé correspond à l'acide silicique ; *sulfide stannique* (bisulfure d'étain), parce que la composition de ce sulfure est analogue à celle de l'acide stannique ; *chloride hydrique* (acide chlorhydrique) ; *sulfide hydrique* (acide sulfhydrique), etc.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES

Les *équivalents chimiques* sont des nombres qui servent à représenter d'une manière simple la composition des corps.

Pour indiquer les proportions des éléments qui entrent dans un corps composé, on donne souvent sa *composition en centièmes*, c'est-à-dire qu'on indique combien 100 parties en poids du corps renferment de chacun des éléments qui le composent.

On peut calculer aisément, au moyen d'une proportion, la composition en centièmes d'un corps, quand on a fait l'*analyse* de ce corps, en opérant sur un poids quelconque. Supposons qu'on ait trouvé, par une expérience directe, que 5 grammes d'eau contiennent 4^{gr}, 444 d'oxygène et 0^{gr}, 556 d'hydrogène; pour calculer la quantité x d'oxygène contenue dans 100 parties d'eau, il suffit de poser la proportion suivante :

$$5 : 4{,}444 :: 100 : x.$$

$$x = \frac{444{,}4}{5} = 88{,}88.$$

Pour avoir la quantité d'hydrogène, il suffit de retrancher de 100 le nombre précédent, ce qui donne $100 - 88{,}88 = 11{,}12$

La composition en centièmes de l'eau sera donc représentée de la manière suivante :

Oxygène.....	88,88
Hydrogène.....	11,12
Eau.....	100,00

Au moyen des nombres précédents, on peut résoudre cette question : quelle quantité y d'hydrogène faudrait-il combiner avec 100 parties en poids d'oxygène pour former de l'eau? il n'y a qu'à poser cette proportion :

$$88{,}88 : 100 :: 11{,}12 : y.$$

$$y = \frac{11{,}12}{88{,}88} = 12{,}50.$$

On peut donc exprimer la composition de l'eau par les nombres suivants :

Oxygène.....	100,00
Hydrogène.....	12,50
Eau.....	112,50

Ce nombre 12,50 représente ce que l'on est convenu d'appeler l'*équivalent de l'hydrogène.*

Si l'on effectue un calcul analogue au précédent sur les différents composés oxygénés autres que l'eau, on pourra calculer les équivalents des divers corps simples, d'après la définition suivante :

L'équivalent d'un corps simple est le nombre qui représente la quantité en poids de ce corps qui s'unit à 100 parties d'oxygène pour former la première combinaison de ce corps avec l'oxygène.

Connaissant la composition en centièmes des combinaisons non oxygénées, on peut se proposer d'exprimer la composition de ces mêmes combinaisons au moyen des équivalents. Ainsi, sachant que l'acide chlorhydrique est formé de :

Chlore.....	97,257
Hydrogène.....	2,743
Acide chlorhydrique..	100,000

on calculera la quantité z de chlore qu'il faudrait combiner avec un équivalent ou 12, 50 d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, au moyen de la proportion suivante :

$$2{,}743 : 12{,}50 :: 97{,}257 : z.$$
$$z = 443{,}20,$$

c'est-à-dire l'équivalent du chlore.

On trouve ainsi que la quantité de chlore qui se combine avec un équivalent d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, n'est autre chose que l'équivalent du chlore, calculé au moyen de la composition de l'acide hypochloreux, qui est la première combinaison oxygénée du chlore.

De même, 1 équivalent d'hydrogène se combinerait avec 1 équivalent de brôme, d'iode, de soufre, etc.

Pour chacun des corps simples on peut faire les mêmes observations que pour l'hydrogène; donc on est amené à la conclusion suivante :

Les équivalents chimiques représentent les quantités en poids des différents corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons.

Un même composé peut contenir plusieurs équivalents d'un corps simple, mais en général le nombre des équivalents de chaque corps simple est un nombre entier.

On appelle *équivalents des corps composés*, les quantités en poids de ces composés qui peuvent se remplacer mutuellement dans des combinaisons plus complexes.

NOTATION CHIMIQUE.

Berzelius a eu le premier l'idée d'indiquer le nombre des équivalents des différents corps qui entrent dans les composés chimiques par des formules où chaque corps simple est représenté par un symbole : ainsi l'oxygène est représenté par O, le carbone par C, le chlore par Cl, le plomb par Pb, etc.

Lorsqu'un composé est formé par l'union de deux corps simples, et

qu'il ne contient que 1 équivalent de chacun d'eux, sa formule se compose des deux symboles des corps simples qui le constituent : le protoxyde de fer, par exemple, aura pour formule FeO; l'eau (protoxyde d'hydrogène) sera représentée par HO.

Si un corps simple entre pour plusieurs équivalents dans un composé, on indique le nombre de ces équivalents par un chiffre placé à la droite et en haut du symbole, à la manière des exposants algébriques : ainsi la formule de l'acide sulfurique, SO^3, indique que cet acide est formé de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxygène; la formule Fe^2O^3 indique que le sesqui-oxyde de fer est formé de 2 équivalents de fer et de 3 équivalents d'oxygène.

Un chiffre placé à gauche multiplie tous les équivalents placés à sa droite jusqu'au signe +, qui sert à réunir les formules des différents corps qu'on suppose mis en présence. Ainsi $2SO^3$ représente 2 équivalents d'acide sulfurique; $2SO^3 + KO$ indique 2 équivalents d'acide sulfurique et un seul équivalent de potasse.

Quand il s'agit de représenter la combinaison de deux corps binaires, d'un acide avec une base par exemple, on sépare la formule de l'acide de celle de la base par une virgule : ainsi le sulfate de potasse qui résulte de la combinaison de l'acide sulfurique SO^3 avec la potasse KO aura pour formule KO,SO^3; le bisulfate de potasse sera représenté par $KO,2SO^3$. La formule SO^3,HO indique la combinaison de 1 équivalent d'acide sulfurique avec 1 équivalent d'eau.

Pour représenter deux ou plusieurs équivalents d'un sel, on enferme quelquefois la formule du sel entre deux parenthèses, et un chiffre placé à la gauche de la parenthèse, ou à sa droite, comme un exposant algébrique, multiplie la formule du sel. Ainsi $2(KO,SO^3)$ ou $(KO,SO^3)^2$ représentent 2 équivalents de sulfate neutre de potasse; $2(KO,2SO^3)$ ou $(KO,2SO^3)^2$ représentent 2 équivalents de bisulfate de potasse.

Lorsqu'on veut indiquer par une formule que des corps sont mis en présence, ou qu'ils résultent d'une réaction, on sépare les formules de ces corps par le signe +.

Les formules suivantes : $Cu + S$; ... $SO^3 + KO$; ... $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$; ... $Zn + SO^3,HO$, indiquent que l'on a mis en présence : 1° un équivalent de cuivre et un équivalent de soufre; 2° un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent de potasse; 3° un équivalent de sulfate de potasse et un équivalent de sulfate d'alumine; 4° un équivalent de zinc et un équivalent d'acide sulfurique hydraté.

Les produits d'une réaction sont séparés par le signe = des corps que l'on a mis en présence, et l'on forme ainsi une *équation chimique*. Exemples :

Le soufre, en se combinant avec le cuivre, donne du sulfure de cuivre : $Cu + S = CuS$.

L'acide sulfurique, en se combinant avec la potasse, donne du sulfate de potasse : $SO^3 + KO = KO,SO^3$.

Le sulfate de potasse, en se combinant avec le sulfate d'alumine, forme de l'alun : $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 = (KO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3)$.

Le zinc Zn, en présence de l'acide sulfurique hydraté SO^3,HO, donne de l'hydrogène H et du sulfate de zinc ZnO,SO^3; on représentera cette réaction par l'équation chimique suivante : $Zn + SO^3,HO = H + ZnO,SO^3$.

Pour évaluer les quantités pondérales des corps représentées par les formules chimiques, ou celles qui interviennent dans les réactions, il n'est pas absolument nécessaire de connaître la théorie des équivalents ; il suffit de remplacer le symbole de chaque corps simple par le nombre qui lui correspond dans la table des équivalents. Quand on représente la décomposition de l'oxyde de mercure par la chaleur au moyen de l'équation suivante : $HgO = Hg + O$, on indique que 1350 parties d'oxyde de mercure donnent en se décomposant 1250 parties de mercure et 100 parties d'oxygène : en effet, on trouve dans la table des équivalents : $Hg = 1250$ et $O = 100$.

La formule $KO,ClO^5 = O^6 + KCl$, représentant la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, indique que : 1532p,50 de chlorate de potasse donnent, en se décomposant, 600 parties d'oxygène et 932p,50 de chlorure de potassium. En se reportant à la table des équivalents, on trouve en effet que :

$$KO,ClO^5 = \begin{cases} 489{,}30 = K \\ 100{,}00 = O \\ 443{,}20 = Cl \\ 500{,}00 = O^5 \end{cases}$$
$$1532{,}50$$

et que :

$$O^6 = 600 \text{ et } KCl = \begin{cases} 489{,}30 = K \\ 443{,}20 = Cl \end{cases}$$
$$932{,}50$$

Le système de notation qui vient d'être exposé est celui que nous emploierons exclusivement dans cet ouvrage. Un certain nombre de chimistes font usage d'une notation un peu différente, qui est celle de Berzelius, et que nous allons faire connaître.

Si 2 équivalents d'un corps simple entrent dans une combinaison, on les représente par le symbole de ce corps sur lequel on place une barre. Ainsi $\bar{F}e$ représente un double équivalent de fer.

Dans une combinaison oxygénée, le nombre des équivalents d'oxygène est marqué par un nombre égal de points que l'on place au-dessus du symbole du corps combiné avec l'oxygène. Ainsi les formules :

$\dddot{S}$, $\ddot{F}e$, $\dot{F}$,... correspondent à nos formules : SO^3, Fe^2O^3, S^2O^5....

Dans les combinaisons sulfurées, les équivalents de soufre sont représentés par des virgules. Ainsi le sulfure de potassium KS et le sulfure de

carbone CS^2 s'écriront $\dot{K}$ et $\ddot{C}$; et la combinaison de ces deux sulfures KS,CS^2 sera représentée de cette manière : $\dot{K}\ddot{C}$.

On voit qu'il sera toujours très-facile de passer d'un système de notation à l'autre. En voici un dernier exemple :

$$\dot{K}\,\dddot{S} + \dddot{Al}\,\dddot{S}^3 + 24\dot{H} = \underbrace{(KO,SO^3),(Al^2O^3,(SO^3)^3),24HO}_{\text{Alun.}}$$

Plusieurs chimistes écrivent à droite et en bas, ou à gauche et en haut du symbole qui représente l'équivalent d'un corps, le nombre qui multiplie cet équivalent. Ainsi les notations C^2, C_2, ^2C, représentent 2 équivalents de carbone.

THÉORIE DES ÉQUIVALENTS (1).

La découverte des équivalents, qui a eu tant d'influence sur les progrès de la chimie, est moderne. Les anciens chimistes, s'appuyant sur des expériences et des analyses inexactes, pensaient que les corps se combinaient entre eux en toutes proportions.

On conçoit que l'idée de *rapports simples* et de *proportions multiples* n'ait pu se répandre dans la science qu'à une époque où les méthodes analytiques avaient atteint déjà un certain degré de perfection.

La théorie des équivalents a été établie par les travaux successifs de Wenzel, Richter, Bergmann, Dalton, Wollaston, Berzelius, Gay-Lussac, etc.

L'exposé des divers travaux de ces chimistes fera connaître les principes de la théorie des équivalents.

LOI DE WENZEL.

Vers le milieu du dix-septième siècle, à une époque où l'on n'avait encore que de vagues notions sur la nature des corps, Glauber reconnut que l'acide sulfurique se substitue aux acides contenus dans le nitre et le sel marin, et que l'ammoniaque est déplacée de ses combinaisons salines par les alcalis fixes. Il fut ainsi conduit à se faire des idées plus exactes que ses devanciers sur la composition des sels, bien que la composition des acides et des bases lui fût inconnue.

Glauber s'occupa aussi des doubles décompositions, et constata que deux sels conservent leur neutralité après s'être décomposés mutuellement. Ce fait paraît avoir servi à Wenzel de point de départ pour ses travaux sur les *nombres proportionnels ou équivalents chimiques*.

(1) Il peut se faire que certains points de la théorie des équivalents exposée dans ce chapitre ne soient pas bien saisis dès à présent par quelques-uns de nos lecteurs. Nous les engageons à ne pas se laisser rebuter par certaines difficultés de détails qui s'aplaniront d'elles-mêmes à mesure que les formules trouveront leur application dans le cours de l'ouvrage.

Dans un ouvrage qu'il publia en 1777, sous le titre de *Théorie des affinités*, Wenzel établit la capacité de saturation relative des bases et des acides, et donna l'explication exacte de la conservation de la neutralité dans la double décomposition des sels. La loi qui porte le nom de ce célèbre chimiste est fondée sur les observations suivantes.

Pour saturer par différentes bases une quantité d'acide sulfurique constante et représentée par 500, et former ainsi des sels neutres aux réactifs colorés, on trouve qu'il faut employer des quantités de bases exprimées par les nombres suivants :

350 de chaux ;
258 de magnésie ;
387 de soude ;
589 de potasse ;
958 de baryte ;
1394 d'oxyde de plomb, etc.

D'un autre côté, en déterminant les poids des divers acides qui peuvent saturer la quantité de chaux indiquée dans le tableau ci-dessus, c'est-à-dire 350, on trouve :

675 d'acide azotique ;
400 d'acide sulfureux ;
500 d'acide sulfurique ;
900 d'acide hyposulfurique ;
275 d'acide carbonique ;
943 d'acide chlorique ;
1143 d'acide perchlorique, etc.

L'expérience prouve, en outre, que les quantités d'acide du second tableau neutralisent exactement les quantités de base que contient le premier.

Telle est l'observation par laquelle Wenzel est arrivé à démontrer qu'en neutralisant deux poids égaux d'une base par deux acides différents, et qu'en recommençant la même expérience avec les mêmes acides sur une autre base, les quantités d'acide employées dans les deux cas sont entre elles dans le même rapport.

Ainsi, supposons que deux acides étant représentés par A et B, il ait fallu 2 grammes de A pour saturer une quantité de base représentée par M, et 6 grammes de B pour saturer la même proportion de cette même base ; s'il faut 4 grammes de A pour saturer un certain poids N d'une autre base, on peut affirmer, en s'appuyant sur la loi de Wenzel et sans recourir à l'expérience, qu'il faudra 12 grammes de B pour saturer la même proportion de base N, parce que le rapport de 4 à 12 est le même que celui de 2 à 6.

La loi de Wenzel peut donc être énoncée de la manière suivante :

Si P, P′, P″, P‴ *représentent les poids d'une série de bases pouvant neutraliser un poids* Q *d'un certain acide ; si* Q′, Q″, Q‴ *représentent les poids*

d'une série d'acides neutralisant un poids de base P, *ces quantités d'acides* Q′, Q″, Q‴ *neutraliseront également les quantités de bases* P′, P″, P‴, etc.

On appréciera la justesse de l'expression *équivalents* appliquée aux quantités de bases et d'acides pouvant se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines, puisque, d'un côté, 350 parties de chaux équivalent à 258 parties de magnésie et à 958 parties de baryte, etc.; et, de l'autre, 500 parties d'acide sulfurique équivalent à 675 parties d'acide azotique, à 275 parties d'acide carbonique, à 943 parties d'acide chlorique : c'est-à-dire, que, dans une combinaison saline, et sans changer la neutralité du sel, 350 parties de chaux peuvent être remplacées par 258 parties de magnésie, 958 de baryte, comme aussi 500 parties d'acide sulfurique peuvent être remplacées par 675 parties d'acide azotique, 275 parties d'acide carbonique.

On peut maintenant s'expliquer pourquoi les sels conservent leur neutralité après s'être décomposés mutuellement; cela tient évidemment à ce que les quantités d'acides propres à neutraliser le même poids d'une base neutralisent également le même poids de toute autre base.

Si l'on fait dissoudre séparément dans l'eau, d'une part du sulfate de soude et d'autre part de l'azotate de baryte, et qu'on verse ensuite de la première dissolution dans la seconde jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, la baryte prend la quantité d'acide sulfurique qui lui était nécessaire pour former un sel neutre, et la liqueur ne contient cependant ni acide azotique libre, ni soude libre, parce que *les quantités d'acides azotique et sulfurique qui neutralisent le même poids de baryte saturent aussi le même poids de soude.*

En exprimant par des nombres la composition de l'azotate de baryte et du sulfate de soude, on saisit mieux encore tout ce que la loi de Wenzel a de simple et en même temps d'important dans son application :

675 d'acide azotique + 958 de baryte = 1633 d'azotate de baryte;
500 d'acide sulfuriq. + 387 de soude = 887 de sulfate de soude.

Puisque 675 et 500 représentent les quantités d'acides azotique et sulfurique qui peuvent former des sels neutres avec 958 de baryte, et que 500 d'acide sulfurique neutralisent 387 de soude, 675 parties d'acide azotique neutraliseront nécessairement la même quantité de soude, c'est-à-dire 387. Ainsi s'explique la neutralité des deux nouveaux sels qui se forment par la réaction de l'azotate de baryte sur le sulfate de soude.

LOI DE RICHTER.

Vers 1792, Richter, chimiste de Berlin, confirma la *théorie des équivalents* établie par Wenzel, en examinant la précipitation des métaux les uns par les autres de leurs dissolutions salines.

Richter reconnut que dans cette précipitation les sels conservent leur

neutralité, et que le métal plongé dans la dissolution se substitue simplement au métal contenu dans le sel.

Il résulte de ces observations de Richter que, pour les sels *d'un même genre*, c'est-à-dire pour tous les sels formés par un même acide, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base.

Dans une certaine quantité de sulfate d'argent, si l'on désigne par 100 le poids de l'oxygène contenu dans l'oxyde d'argent, l'expérience prouve que le poids du sel est représenté par 1950 et celui de l'acide par 500 :

Acide sulfurique.		Oxygène.		Argent.		Sulfate d'argent.
500	+	100	+	1350	=	1950

Si l'on plonge une lame de cuivre décapée dans une dissolution de ce sel, tout l'argent s'en précipite à l'état métallique, tandis qu'une certaine quantité de cuivre entre en dissolution, sous la forme de sulfate de cuivre.

On reconnaît qu'il ne se dégage pas de gaz dans cette décomposition, qu'il ne reste pas d'acide sulfurique libre, et qu'il ne se précipite que de l'argent métallique.

On peut donc poser l'équation suivante :

Acide sulfurique.		Oxygène.		Argent.		Cuivre.		Acide sulfurique.		Oxygène.		Cuivre.		Argent.
500	+	100	+	1350	+	396	=	500	+	100	+	396	+	1350
Sulfate d'argent.								Sulfate de cuivre.						

On voit que dans le sulfate d'argent soumis à l'expérience et dans le sulfate de cuivre formé, le rapport de l'oxygène de l'oxyde à la quantité d'acide est resté le même.

Ce rapport est celui de 100 à 500.

Dans la réaction précédente, 1350 parties d'argent ont été remplacées par 396 de cuivre ; c'est un nombre qu'on peut déterminer en pesant la lame de cuivre avant et après l'expérience, retranchant du second résultat le poids de l'argent, qui est connu, et soustrayant cette différence du premier résultat. Il s'est formé :

$$500 + 100 + 396 = 996 \text{ de sulfate de cuivre.}$$

Lorsqu'on introduit dans le sulfate de cuivre du cadmium, ce métal précipite le cuivre et produit du sulfate de cadmium. Il se fait encore, dans ce cas, une simple substitution d'un métal à un autre ; l'acide sulfurique ne devient pas libre ; il ne se dégage pas d'oxygène ; le sulfate de cadmium qui s'est formé peut donc être représenté par 500 + 100 + Cd. On constate dans ce nouveau sel le même rapport de 100 à 500 entre l'oxygène de l'oxyde et le poids total de l'acide. L'expérience nous ap-

prenant que le poids du cadmium qui remplace le cuivre est 697, on peut représenter le nouveau sel par

500 + 100 + 697 = 1297 de sulfate de cadmium.

Enfin, le sulfate de cadmium lui-même peut être décomposé par le zinc. Cette décomposition est aussi simple que les précédentes ; le cadmium se dépose, et il se forme du sulfate de zinc. Le seul élément séparé du sel étant le cadmium, on peut établir l'égalité suivante :

Cadmium. Zinc. Cadmium.

500 + 100 + 697 + 406 = 697 + 500 + 100 + 406

Sulfate de cadmium. Sulfate de zinc.

Dans le sulfate de zinc, le rapport de 100 à 500 entre l'oxygène de l'oxyde et le poids de l'acide se trouve donc vérifié de nouveau.

Les quantités pondérales des différents métaux qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines représentent précisément les équivalents de ces métaux. Ainsi, les équivalents de l'argent, du cuivre, du cadmium, du zinc seront les nombres 1350, 396, 697, 406.

On a vu que, dans les sulfates, il existe un rapport constant entre l'oxygène de l'oxyde et le poids de l'acide ; cette loi s'étend aux autres genres de sels.

Ainsi, l'azotate d'argent pourra être décomposé par le cuivre comme le sulfate d'argent ; l'azotate de cuivre sera décomposé par le cadmium et l'azotate de cadmium le sera par le zinc. On constate dans ces différents azotates un rapport constant entre l'oxygène de la base et la quantité d'acide azotique, et ce rapport est celui de 100 à 675.

La loi de Richter s'étend à tous les genres de sels et peut être formulée ainsi :

Pour les sels d'un même genre, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base.

Le tableau suivant donne quelques-uns de ces rapports, M étant l'équivalent d'un métal quelconque :

500 + 100 + M = un sulfate neutre ;
675 + 100 + M = un azotate neutre ;
275 + 100 + M = un carbonate neutre ;
450 + 100 + M = un oxalate neutre ;
943 + 100 + M = un chlorate neutre ;
1143 + 100 + M = un perchlorate neutre ;
2086 + 100 + M = un iodate neutre.

Si tous les métaux pouvaient se précipiter successivement de leurs dissolutions salines, les quantités de ces métaux qui se remplaceraient mutuellement feraient connaître leurs équivalents. Mais ces substitutions n'ayant lieu que pour un certain nombre de métaux, nous aurons

à indiquer plus loin les méthodes qui servent à fixer les équivalents de ceux des métaux qui ne se précipitent pas de leurs dissolutions salines.

OBSERVATIONS DE BERGMANN RELATIVES AUX ÉQUIVALENTS.

Bergmann s'occupa, ainsi que Richter et Wenzel, de la précipitation des métaux les uns par les autres et des phénomènes relatifs à la conservation de la neutralité des sels après leur décomposition mutuelle; mais ses analyses, manquant parfois d'exactitude, ne lui permirent pas de poser la loi que l'on doit à Wenzel.

Les travaux de Bergmann n'en ont pas moins une importance réelle au point de vue de la statique et de l'analyse chimiques. C'est lui qui le premier a eu l'idée de déterminer le poids d'un corps en le faisant entrer dans une combinaison dont le poids est d'une évaluation facile et la composition connue.

Ainsi, d'après les observations de Bergmann, il a été permis d'apprécier la proportion d'acide sulfurique qui entre dans un composé en combinant cet acide avec la baryte et en déterminant le poids de sulfate de baryte formé.

LOI DE BERZELIUS.

Richter établissait pour les sels d'un même genre un rapport constant entre l'acide et l'oxygène de la base, en se fondant sur ce que, dans la substitution d'un métal à un autre, la neutralité du sel n'est pas altérée.

La loi ne s'appuyait pas sur l'analyse des acides et des bases qui entrent dans les sels.

Berzelius, dans le cours de ses longues recherches, se proposant de dresser la table des équivalents de tous les corps simples, détermina le rapport qui existe, dans les sels, entre l'oxygène des bases et l'oxygène des acides. Il soumit toutes les bases et tous les acides à une série d'analyses pour évaluer les quantités d'oxygène que ces composés contiennent, et découvrit la loi suivante, qui porte le nom de cet illustre chimiste :

Dans les oxysels, il existe toujours un rapport simple entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide.

Dans les sulfates, le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est	1 : 3
Dans les azotates, il est	1 : 5
Dans les carbonates	1 : 2
Dans les oxalates	1 : 3
Dans les chlorates	1 : 5
Dans les perchlorates	1 : 7
Dans les iodates	1 : 5
Dans les periodates	1 : 7
Dans les bromates	1 : 5

Dans les acétates . . . . . 1 : 3
Dans les azotites. . . . . 1 : 3

LOI DE DALTON.

Vers l'année 1807, Dalton, chimiste anglais, publia un ouvrage ayant pour titre : *Nouveau Système de philosophie chimique,* dans lequel il exposa une théorie complète des proportions chimiques.

Il établit dans cet ouvrage la loi des *proportions multiples* qui peut être formulée ainsi :

Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, si l'un d'eux est considéré sous le même poids dans les divers composés, les quantités pondérales de l'autre sont entre elles en rapport simple.

En représentant le premier corps par A et le second par B, les autres composés formés par les deux mêmes corps seront exprimés par A + 2B, A + 3B, A + 4B, etc.

EXPÉRIENCES DE WOLLASTON.

La théorie de Dalton fut bientôt confirmée par les expériences d'un autre chimiste anglais, Wollaston, qui analysa très-exactement les différentes combinaisons que l'acide oxalique forme avec la potasse.

Wollaston démontra que, dans ces sels, les quantités d'acide qui s'unissent à une quantité constante de potasse, sont rigoureusement entre elles comme les nombres 1, 2, 4.

Il prouva également que, dans les deux combinaisons que l'acide sulfurique forme avec la potasse, les quantités d'acide sont entre elles comme les nombres 1 et 2.

La loi des proportions multiples s'étend à toutes les classes de combinaisons ; les oxydes, les sulfures, les chlorures, etc., offrent de nombreuses vérifications des règles posées par Dalton.

LOI DE GAY-LUSSAC.

Gay-Lussac a démontré que les gaz se combinent toujours de telle sorte que leurs volumes se trouvent en rapport simple ; et que si le produit de la combinaison est gazeux ou volatil, il existe aussi un rapport simple entre son volume, à l'état gazeux, et celui qu'occupaient les gaz avant leur combinaison.

Il est évident que les volumes qu'on veut comparer doivent toujours être ramenés par le calcul aux mêmes conditions de température et de pression.

Nous donnons ici quelques applications de la loi de Gay-Lussac :

2 vol. d'azote et 1 vol. d'oxygène = 2 vol. de protoxyde d'azote ;
2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène = 4 vol. de bi-oxyde d'azote ;
2 vol. d'azote et 4 vol. d'oxygène = 4 vol. d'acide hypo-azotique ;
2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène = 2 vol. de vapeur aqueuse ;

6 vol. d'hydrogène et 2 vol. d'azote = 4 vol. d'ammoniaque;
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. de chlore = 4 vol. d'acide chlorhydrique;
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. vap. d'iode = 4 vol. d'acide iodhydrique;
2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxygène = 2 vol. d'acide hypochloreux;
2 vol. de chlore et 4 vol. d'oxygène = 4 vol. d'acide hypochlorique.

Les gaz en s'unissant ne produisent jamais un composé dont le volume soit plus considérable que la somme de leurs volumes.

Des rapports aussi simples que ceux indiqués dans le tableau ci-dessus s'observent dans le plus grand nombre des cas où les gaz et les vapeurs se combinent; toutefois, la loi de Gay-Lussac présente quelques exceptions qui, du reste, sont en petit nombre et ne diminuent en rien son importance dans les applications qu'on en peut faire à la détermination des équivalents chimiques.

LOI DE DULONG ET PETIT.

On appelle *chaleur spécifique* d'un corps la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de l'unité de poids de ce corps.

On prend pour unité de chaleur, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'une quantité d'eau représentée par l'unité de poids.

Si, par exemple, on trouve dans la table qui donne les chaleurs spécifiques des différents corps, que la chaleur spécifique du mercure est 1/30, cela veut dire que pour élèver d'un degré la température d'un kilogramme de mercure, il faut trente fois moins de chaleur que pour élever d'un degré la température d'un kilogramme d'eau.

L'expérience a démontré que les différents corps possèdent des chaleurs spécifiques différentes; mais Dulong et Petit ont prouvé qu'il faut employer la même quantité de chaleur pour élever d'un degré des quantités des différents corps qui sont proportionnelles à leurs poids atomiques (1).

Si, par exemple, on prend 200 de soufre (poids atomique du soufre) et 1294 de plomb (poids atomique du plomb), on trouve que, pour élever d'un degré la température du poids 200 de soufre, il faut :

$$\underbrace{200 \times 0{,}2025}_{\text{chaleur spécifique du soufre.}} = 40{,}5 \text{ unités de chaleur.}$$

(1) Les poids atomiques qui sont admis par plusieurs chimistes se confondent le plus souvent avec les poids des équivalents, et la loi de Dulong et Petit est alors applicable aux équivalents. Quelquefois cependant les poids atomiques sont des multiples ou des sous-multiples des équivalents : ainsi, les poids atomiques de l'hydrogène, du chlore, du brôme, de l'iode, du fluor, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, sont la moitié des poids que nous avons adoptés pour représenter les équivalents de ces mêmes corps.

Pour ces cas particuliers, quoique la loi de Dulong et Petit ne soit plus applicable aux équivalents, il existe encore un rapport très-simple entre la chaleur spécifique des atomes et celle des équivalents.

Et pour élever d'un degré la température du poids 1294 de plomb, il faut:

$$1294 \times \underbrace{0{,}0314}_{\text{chaleur spécifique du plomb.}} = 40{,}6 \text{ unités de chaleur.}$$

Dulong et Petit ont donc été conduits à établir la loi suivante :

Le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique est un nombre constant; la chaleur spécifique des atomes des corps simples est donc la même pour tous.

Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique n'est pas rigoureusement le même pour tous les corps simples, il varie pour quelques-uns de 38 à 42, c'est-à-dire de quantités beaucoup plus grandes que celles qui peuvent être dues à des erreurs d'observation ; mais comme les poids atomiques des substances simples qui présentent ces variations diffèrent de 200 à 1400, il paraît certain, ainsi que l'a fait observer M. Regnault, que la loi de Dulong et Petit doit être adoptée, sinon comme absolue, au moins comme très-rapprochée de la vérité.

Les relations qui existent entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques des corps composés sont soumises à des lois qui ont été découvertes par M. Regnault.

Ces lois peuvent s'exprimer ainsi :

1° *La chaleur spécifique des alliages, à une distance un peu grande de leur point de fusion, est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui les composent.*

2° *Dans tous les corps composés, de même composition atomique et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids atomiques.*

Si les lois qui précèdent ne sont pas toujours rigoureuses, cela tient à différentes circonstances qui ont été signalées surtout par M. Regnault, dans un travail important dont nous reproduirons ici la partie relative aux causes qui tendent à faire varier la chaleur spécifique d'un même corps.

« La capacité calorifique des corps se compose de leur chaleur spéci-
« fique proprement dite, et de la chaleur que ces corps absorbent à l'état
« de chaleur latente, en augmentant de volume. Le résultat donné
« par l'expérience est donc un résultat complexe, dans lequel, heureuse-
« ment, la chaleur spécifique proprement dite domine assez pour que la
« loi élémentaire ne soit pas complétement voilée.

« Dans nos expériences, nous déterminons les capacités calorifiques de
« tous les corps entre les mêmes limites de température ; ces limites
« occupent nécessairement des positions très-diverses sur l'échelle ther-
« mométrique de chaque substance. Il est probable que, pour avoir des
« nombres tout à fait comparables pour les chaleurs spécifiques de deux
« corps, il faudrait prendre ces chaleurs spécifiques à des points très-
« différents de l'échelle du thermomètre à mercure ; par exemple, les

« prendre pour les températures auxquelles ces corps présentent la plus « grande analogie dans leurs propriétés physiques et chimiques, l'iso- « morphisme (1) le plus complet.

« Nous voyons en effet souvent un corps composé, doué d'un isomor- « phisme chimique parfait à une certaine température avec un certain « corps, présenter à une autre température un isomorphisme tout aussi « parfait avec un troisième.

« Ainsi, pour ne citer qu'un exemple bien connu, le sulfate de man- « ganèse cristallise à une température inférieure à 6° avec 7 équivalents « d'eau dans une forme identique avec le sulfate de fer cristallisé à la « température ordinaire ; à tel point qu'un cristal de sulfate de fer con- « tinue à se développer d'une manière régulière, si on le maintient plongé « dans une dissolution saturée de sulfate de manganèse au-dessous de 6°. « La dissolution de ce même sulfate de manganèse donne des cristaux « avec 5 atomes d'eau, et d'une forme tout à fait incompatible avec « la première, quand elle est maintenue à une température comprise « entre 7 et 20°.

« Dans cette nouvelle forme, le sulfate de manganèse est isomorphe « avec le sulfate de cuivre cristallisé à la température ordinaire.

« Enfin, entre 20 et 30° le sulfate de manganèse cristallise avec 4 équi- « valents d'eau. Sa forme cristalline, différente des deux premières, « est maintenant identique avec celle du sulfate de fer cristallisé à 80°.

« Les isomorphismes chimiques d'un même corps peuvent donc « changer complétement avec la température. Cette circonstance doit « nécessairement exercer une influence sensible sur les variations des « chaleurs spécifiques, la loi précédente paraissant s'appliquer d'autant « plus rigoureusement à deux substances, que leur isomorphisme est « plus parfait.

« Les corps qui se ramollissent entre les limites de température pour « lesquelles on détermine leur chaleur spécifique renferment, outre leur « chaleur spécifique et leur chaleur latente de dilatation, une portion « notable de leur chaleur de fusion ou de désagrégation.

« Cette fusion lente et progressive des corps qui passent par l'état de « mollesse, rend très-incertaine la détermination de chaleur latente qui « est propre au changement d'état.

« Certains corps, principalement des oxydes, prennent dans la nature, « ou par une forte calcination, un grand état d'agrégation qui corres- « pond toujours à une diminution notable dans leur chaleur spécifique. « La nature chimique des corps subit ainsi souvent une altération « complète. Le corps dont les propriétés basiques ou acides étaient « très-prononcées avant le changement d'état, devient quelquefois com- « plétement indifférent. Il n'est pas étonnant qu'un changement aussi

(1) Pour l'intelligence de ce mot, voyez le paragraphe suivant, qui a pour titre : *Loi de l'isomorphisme.*

« complet dans les propriétés physiques et chimiques en amène un « tellement grand dans la chaleur spécifique du corps, que celui-ci « sorte de la classe dans laquelle il devait se trouver naturellement par « sa formule. »

La chaleur spécifique des corps étant souvent utile à connaître, nous donnerons ici un tableau des chaleurs spécifiques d'un grand nombre de corps simples et composés.

Tableau des chaleurs spécifiques d'après M. Regnault.

Fer	0,11379
Zinc	0,09555
Cuivre	0,09515
Argent	0,05701
Arsenic	0,08140
Plomb	0,03140
Potassium	0,16956
Bismuth	0,03084
Antimoine	0,05077
Étain des Indes	0,05623
Étain anglais	0,05695
Nickel	0,10863
Cobalt	0,10696
Platine laminé	0,03243
Platine en mousse	0,03293
Palladium	0,05927
Or	0,03244
Brôme	0,08432
Soufre	0,20259
Acier Haussmann	0,11848
Fine-metal	0,12728
Fonte blanche de Bourg	0,12983
Charbon	0,24111
Noir animal	0,26085
Charbon de bois	0,24150
Coke du cannel-coal	0,20307
Coke de la houille	0,20085
Charbon de l'anthracite du pays de Galles	0,20172
Charbon de l'anthracite de Philadelphie	0,20100
Graphite naturel	0,20187
Graphite des hauts fourneaux	0,49702
Graphite des cornues du gaz	0,20360
Diamant	0,14687
Manganèse très-carburé	0,14411
Mercure	0,03332
Alliage 1 éq. de plomb et 1 éq. d'étain	0,04073
Alliage 1 éq. de plomb et 2 éq. étain	0,04506
Alliage 1 éq. de plomb, 1 éq. antimoine	0,03880
Alliage 1 éq. bismuth, 1 éq. étain.	0,04000
Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain.	0,04504
Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain, 1 éq. antimoine	0,04621
Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain, 1 éq. antimoine, 2 éq. zinc	0,05657
Alliage 1 éq. plomb, 2 éq. étain, 1 éq. bismuth	0,04476
Alliage 1 éq. plomb, 2 éq. étain, 2 éq. bismuth	0,06082
Alliage 1 éq. mercure, 1 éq. étain.	0,07294
Alliage 1 éq. mercure, 2 éq. étain.	0,06591
Alliage 1 éq. mercure, 1 éq. plomb	0,03827
Protoxyde de plomb en poudre	0,05118
Protoxyde de plomb fondu	0,05089
Protoxyde de manganèse	0,15701
Oxyde de cuivre	0,14201
Oxyde de nickel	0,16234
Magnésie	0,24394
Oxyde de zinc	0,12480
Peroxyde de fer (fer oligiste)	0,16695
Colcothar peu calciné	0,17569
Colcothar calciné une seconde fois	0,17167
Colcothar fortement calciné	0,16921
Colcothar fortement calciné une seconde fois	0,16707
Acide arsénieux	0,12786
Oxyde de chrôme	0,17960
Oxyde de bismuth	0,06053
Oxyde d'antimoine	0,09009
Alumine (corindon)	0,19762
Saphir	0,21732
Acide stannique	0,09326
Acide titanique artificiel	0,17164
Acide titanique (rutile)	0,17032
Acide antimonieux	0,09535
Acide tungstique	0,07983
Acide molybdique	0,13240
Acide silicique	0,19132
Acide borique	0,23743
Oxyde de fer magnétique	0,16780

Protosulfure de fer	0,13570
Sulfure de nickel	0,12813
Sulfure de cobalt	0,12512
Sulfure de zinc	0,12303
Sulfure de plomb	0,05086
Sulfure de mercure	0,05117
Protosulfure d'étain	0,08365
Sulfure d'antimoine	0,08403
Sulfure de bismuth	0,06002
Bisulfure de fer	0,13009
Bisulfure d'étain	0,11932
Sulfure de cuivre	0,12118
Sulfure d'argent	0,07460
Pyrite magnétique	0,16023
Chlorure de sodium	0,21401
Chlorure de potassium	0,17295
Protochlorure de mercure	0,05205
Protochlorure de cuivre	0,13827
Chlorure d'argent	0,09109
Chlorure de baryum	0,08957
Chlorure de strontium	0,11990
Chlorure de calcium	0,16420
Chlorure de magnésium	0,19460
Chlorure de plomb	0,06641
Deutochlorure de mercure	0,06889
Chlorure de zinc	0,13618
Protochlorure d'étain	0,10161
Chlorure de manganèse	0,14255
Bichlorure d'étain	0,14759
Fluorure de calcium	0,21492
Azotate de potasse	0,23875
Azotate de soude	0,27821
Azotate d'argent	0,14352
Azotate de baryte	0,15228
Chlorate de potasse	0,20956
Phosphate de potasse	0,19102
Phosphate de soude	0,22833
Phosphate de plomb	0,08208
Arséniate de potasse	0,15631
Arséniate de plomb	0,07280
Sulfate de potasse	0,19010
Sulfate de soude	0,23115
Sulfate de baryte	0,11285
Sulfate de strontiane	0,14279
Sulfate de plomb	0,08723
Sulfate de chaux	0,19656
Sulfate de magnésie	0,22159
Chromate de potasse	0,18500
Bichromate de potasse	0,18937
Borate de potasse	0,21975
Borate de soude	0,23823
Borate de plomb	0,11409
Borate de potasse	0,20478
Borate de soude	0,25709
Borate de plomb	0,09046
Carbonate de potasse	0,21623
Carbonate de soude	0,27275
Carbonate de chaux (spath d'Islande)	0,20858
Aragonite	0,20850
Marbre saccharoïde gris	0,20989
Craie blanche	0,21485
Carbonate de baryte	0,11038
Carbonate de strontiane	0,14483
Carbonate de fer	0,19345
Carbonate de plomb	0,08596
Dolomie	0,21743

A ces nombres, nous en ajouterons d'autres qui peuvent être utiles dans les applications.

Chaux vive	0,2169	Laplace et Lavoisier.
Huile d'olive	0,3096	
Acide sulfurique (densité 1,87)	0,3346	
Acide nitrique (densité 1,30)	0,6614	
Vinaigre	0,920	Dalton.
Acide hydrochlorique	0,600	
Alcool (densité 0,81)	0,700	
Alcool (densité 0,793)	0,622	
Éther sulfurique (densité 0,76)	0,660	
Éther sulfurique (densité 0,715)	0,520	Despretz
Essence de térébenthine (densité 0,872)	0,472	
Bois de pin	0,650	Mayer.
Bois de chêne	0,570	
Bois de poirier	0,500	
Flint-glass	0,190	Dalton.
Chlorure de sodium	0,230	

Fer de 0 à 100	0,1098	Petit et Dulong.
Fer de 0 à 200	0,1150	
Fer de 0 à 300	0,1218	
Fer de 0 à 350	0,1255	
Glace et neige	0,513	Desains.

LOI DE L'ISOMORPHISME.

On doit à M. Mitscherlich une loi qui est quelquefois d'un grand secours pour la détermination des équivalents : c'est la loi de l'*isomorphisme.*

Gay-Lussac avait reconnu que l'alun à base de potasse et l'alun à base d'ammoniaque cristallisent ensemble sans que la forme de leurs cristaux soit altérée, et qu'en portant alternativement un cristal d'alun dans l'une et dans l'autre des dissolutions de ces deux sels, le cristal continue à grossir sans éprouver de modification dans sa forme.

Beudant publia dans le même temps plusieurs observations constatant des phénomènes du même ordre.

M. Mitscherlich examina plus tard la composition et la forme cristalline d'un grand nombre de corps, et établit la loi de l'*isomorphisme,* qui peut être formulée ainsi :

Les corps isomorphes sont ceux qui cristallisent de la même manière et qui peuvent se remplacer dans un même cristal, sans en modifier la forme fondamentale, bien que les angles éprouvent de légères altérations dans leurs valeurs.

Les composés isomorphes ont une composition chimique semblable, et sont en général formés du même nombre d'équivalents.

On comprendra maintenant comment la considération de l'isomorphisme est employée pour déterminer les équivalents de certains corps. Supposons, en effet, qu'il s'agisse de fixer la formule de l'alumine, c'est-à-dire de trouver le nombre d'équivalents d'oxygène et d'aluminium contenus dans cet oxyde.

L'alumine est isomorphe avec le sesqui-oxyde de fer, dont la formule, déterminée par d'autres considérations, est Fe^2O^3. On doit donc considérer ces deux oxydes comme présentant une composition analogue, et regarder l'alumine comme formée de 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène ; aussi lui donne-t-on la formule Al^2O^3.

Il sera ensuite facile de déduire, par une simple proportion, l'équivalent de l'aluminium de l'analyse de l'alumine et de la formule précédente.

Dans l'alun ordinaire, qui est un sulfate double de potasse et d'alumine, on peut remplacer l'aluminium par du fer, du manganèse ou du chrôme, sans changer le rapport des éléments de ce sel ni sa forme cristalline, et l'on en conclut que la constitution des aluns de fer, de manganèse, de chrôme, est la même. Si donc on connaît la formule de l'un des oxydes qui forment de l'alun en s'unissant à l'acide sulfurique et au

sulfate de potasse, on en peut conclure que les formules des trois autres oxydes sont semblables. Aussi tous les chimistes s'accordent-ils à considérer les quatre oxydes précédents comme formés de 2 équivalents de métal et de 3 équivalents d'oxygène. Ces formules étant une fois établies, les analyses des oxydes permettent de calculer les équivalent des métaux qu'ils contiennent.

Toutefois, les corps qui affectent la même forme n'ont pas toujour une constitution semblable, et il existe quelques substances de composition différente qui cristallisent de la même manière. Ainsi l'azotate de potasse, l'azotate de chaux, le carbonate de chaux, présentent les mêmes formes cristallines.

Enfin certains corps pouvant, comme le carbonate de chaux, l'acide arsénieux, l'oxyde d'antimoine, etc., affecter deux ou plusieurs formes incompatibles, ce qui constitue le *dimorphisme*, on ne saurait nier que les inductions relatives à la constitution des corps, tirées de leur forme cristalline, n'aient perdu une partie de leur importance.

DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES.

On a vu que l'on peut fixer les équivalents de certains corps simples, des métaux, par exemple, en évaluant les quantités pondérales de ces corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines sans altérer leur neutralité.

Il existe encore d'autres méthodes pour déterminer les équivalents des corps simples :

L'expérience a démontré que 100 parties d'oxygène forment des oxydes avec les quantités suivantes de différents métaux :

100 d'oxygène + 1350 d'argent = l'oxyde d'argent ;
100 — + 250 de calcium = la chaux ;
100 — + 158 magnésium = la magnésie ;
100 — + 489 potassium = la potasse ;
100 — + 858 baryum = la baryte ;
100 — + 1294 plomb = l'oxyde de plomb.

En cherchant la quantité de soufre nécessaire pour former un sulfure avec l'un de ces métaux, avec 1350 d'argent par exemple, on voit qu'il en faut 200.

Ces 200 parties de soufre s'uniront également à :

250 de calcium pour produire le sulfure de calcium ;
158 de magnésium — — de magnésium ;
489 de potassium — — de potassium
858 de baryum — — de baryum.

On en conclut que les quantités des divers métaux qui s'unissent à 100 parties d'oxygène sont les mêmes que celles qui se combinent avec 200 parties de soufre, pour produire des séries parallèles d'oxydes et de sulfures métalliques.

L'équivalent de l'oxygène étant 100, celui du soufre sera donc 200.

On déterminerait de la même manière les équivalents du chlore, du brôme, de l'iode :

1350 d'argent prennent 443 de chlore pour se changer en chlorure, 1000 de brôme et 1586 d'iode pour produire le bromure et l'iodure d'argent.

Ces mêmes quantités de chlore, de brôme, d'iode, se combinent également avec :

158 de magnésium ;
489 de potassium ;
858 de baryum ;
1294 de plomb.

Pour remplacer 100 d'oxygène, il faut donc 443 de chlore, 1000 de brôme, 1586 d'iode.

Ces quantités *s'équivalent* dans les combinaisons chimiques ; elles représentent les *équivalents* de chlore, de brôme, d'iode.

On peut donc dire d'une manière générale que les équivalents des métalloïdes sont les quantités pondérales de ces corps qui peuvent remplacer 100 parties d'oxygène dans les combinaisons. Ce nombre 100 a été choisi arbitrairement pour représenter l'équivalent de l'oxygène ; on s'en sert comme d'une unité à laquelle on rapporte les équivalents de tous les autres corps.

On déterminera les équivalents des métaux en appréciant par l'analyse les quantités pondérales des métaux qui se combinent avec 100 d'oxygène, 443 de chlore, 200 de soufre, etc., pour former des oxydes, des chlorures, des sulfures.

On peut donc obtenir, à l'aide de la méthode que nous venons d'indiquer, un certain nombre d'équivalents de corps simples, et former le tableau suivant :

NOMS.	SYMBOLE.	POIDS DE L'ÉQUIVALENT.
Oxygène.	O.	100
Soufre.	S.	200
Chlore.	Cl.	443
Brôme,	Br.	1000
Iode.	I.	1586
Argent.	Ag.	1349
Calcium.	Ca.	250
Potassium.	K.	489
Baryum.	Ba.	858
Plomb.	Pb.	1294

Si les corps simples ne se combinaient entre eux qu'en une seule proportion, ces combinaisons se feraient d'équivalents à équivalents, et il suffirait, pour déterminer les valeurs numériques des équivalents, d'apprécier les quantités pondérales des corps qui se remplacent mutuellement dans les divers composés.

Mais les corps s'unissant en plusieurs proportions, 1 équivalent d'un corps simple peut être remplacé dans une combinaison par 2 ou un plus grand nombre d'équivalents d'un autre corps simple. Ainsi, l'équivalent d'oxygène contenu dans la potasse KO sera remplacé par 1, 2, 3, 4, 5 équivalents de soufre pour former les différents sulfures de potassium.

On est convenu alors de prendre pour équivalent d'un corps la quantité pondérale de ce corps qui s'unit à 1 équivalent, c'est-à-dire à 100 d'oxygène pour produire le premier degré d'oxydation. Si l'on se propose de déterminer l'équivalent d'un corps en partant d'un composé qui n'est pas un oxyde, on prend pour équivalent du corps la quantité pondérale qui peut remplacer 100 d'oxygène pour former le premier degré de combinaison.

Ainsi, la quantité de soufre qui forme, avec le potassium, le premier sulfure de potassium étant 200, ce nombre exprime l'équivalent du soufre.

L'eau, étant le premier degré d'oxydation de l'hydrogène, est considérée comme formée de 1 équivalent d'hydrogène et de 1 équivalent d'oxygène. Sa formule est HO.

100 parties d'eau contiennent 88,889 d'oxygène, et 11,111 d'hydrogène.

Cette composition donne l'équivalent de l'hydrogène, qui est représenté par le poids même de cet élément uni dans l'eau à 100 d'oxygène.

On pose donc la proportion suivante :

$$88{,}889 : 11{,}111 :: 100 : x.$$
$$x = 12{,}50.$$

12,50 est donc la quantité d'hydrogène qui s'unit à 100 d'oxygène pour produire l'eau, et représente l'équivalent de l'hydrogène.

L'oxyde de zinc contient 80,26 de ce métal, et 19,74 d'oxygène. On le considère comme formé d'un équivalent de chaque élément, et on lui donne la formule ZnO. L'équivalent du zinc se déduit donc de la proportion suivante :

$$19{,}74 : 80{,}26 :: 100 : x.$$
$$x = 406{,}5.$$

La détermination de l'équivalent d'un corps tirée de son premier degré de combinaison avec l'oxygène peut présenter certaines difficultés que nous allons indiquer.

Tel oxyde, considéré dans l'état actuel de la science comme le premier degré de combinaison d'un métal avec l'oxygène, deviendrait le second oxyde dans le cas où l'on découvrirait un oxyde moins oxygéné que celui qui a servi à la détermination de l'équivalent du métal.

Ainsi l'oxyde d'argent, qu'on obtient en dissolvant l'argent dans l'acide azotique et précipitant la dissolution par la potasse, a été longtemps considéré comme le premier degré d'oxydation de l'argent et a pu servir d'abord à la détermination de l'équivalent de ce métal.

Cet oxyde AgO est formé de 6,89 d'oxygène et de 93,11 d'argent, d'où l'on a déduit l'équivalent de l'argent par la proportion suivante :

$$6{,}89 : 93{,}11 :: 100 : x.$$
$$x = 1350.$$

Mais M. Wœhler a trouvé un nouveau degré d'oxydation de l'argent moins élevé que le précédent, et formé de 3,574 d'oxygène et de 96,426 d'argent.

Pour déduire l'équivalent de l'argent de son premier degré d'oxydation, il faudrait changer l'équivalent 1349, et, en se fondant sur l'analyse de l'oxyde de M. Wœhler, l'équivalent de l'argent serait donné par la proportion suivante :

$$3{,}574 : 96{,}426 :: 100 : x;$$
$$\text{d'où } x = 2698{,}26.$$

L'oxyde d'argent de M. Wœhler serait donc représenté par la formule AgO (Ag = 2698,26).

Il faudrait alors changer la formule donnée à l'oxyde d'argent ordinaire, et l'équivalent 1349 de l'argent qui en avait été déduit.

Cet équivalent deviendrait $1349 \times 2 = 2698$. Ce nombre exprime la quantité de métal qui s'unit à 200 d'oxygène pour produire l'oxyde ordinaire ; les deux oxydes d'argent seraient donc représentés par les formules suivantes :

AgO = sous-oxyde de M. Wœhler.
AgO^2 = oxyde ordinaire.

Ainsi, en déduisant rigoureusement les équivalents des métaux des premiers degrés de combinaison de ces oxydes avec l'oxygène, on serait exposé à modifier ces équivalents, s'il arrivait que les découvertes ultérieures fissent connaître des oxydes moins oxygénés que ceux qui ont été considérés jusqu'alors comme des protoxydes.

De plus, on serait conduit à donner aux oxydes des formules qui ne représenteraient pas leurs *équivalents*, c'est-à-dire les quantités de ces oxydes qui entrent dans les combinaisons. Ainsi AgO^2 (l'argent étant représenté par 2698) exigerait pour sa saturation 500×2 d'acide sulfurique ou 675×2 d'acide azotique : on sait que les bases ordinaires se combinent seulement avec 500 d'acide sulfurique et 675 d'acide azotique pour former des sels neutres.

Ce que nous venons de dire pour l'argent est applicable à d'autres métaux : ainsi, les équivalents du plomb, du cuivre et du mercure ont été déduits du second degré de combinaison de ces métaux avec l'oxygène ; on a représenté les protoxydes par les formules Pb^2O — Cu^2O — Hg^2O, et les deutoxydes par PbO — CuO — HgO.

Les protoxydes Ag^2O, Pb^2O, Cu^2O, Hg^2O, se dédoublant facilement en métaux et en deutoxydes, peuvent être regardés comme des sous-oxydes :

les équivalents des métaux qu'ils contiennent ont donc été tirés du second degré d'oxydation.

Pour achever de démontrer que le premier degré de combinaison d'un corps avec l'oxygène ne peut pas servir, dans tous les cas, à déterminer l'équivalent de ce corps, nous prendrons un exemple dans lequel ce mode de détermination conduirait à un résultat inadmissible, puisqu'il tendrait à éloigner deux corps, le chlore et l'iode, qui se rapprochent par toutes les analogies chimiques.

Le premier degré de combinaison du chlore avec l'oxygène est l'acide hypochloreux ClO. Cet acide contient 18,408 d'oxygène et 81,592 de chlore ; on déduit de là l'équivalent du chlore par la proportion suivante :

$$\underbrace{18{,}408}_{\text{Oxygène.}} : \underbrace{81{,}592}_{\text{Chlore.}} :: \underbrace{100}_{\text{Équival. de l'oxygène.}} : x.$$

$$x = 443.$$

L'acide iodique, considéré comme le premier degré de combinaison de l'iode avec l'oxygène, se trouverait représenté par la formule IO.

L'analyse démontre que cet acide contient 23,969 d'oxygène et 76,031 d'iode.

On déduirait donc l'équivalent de l'iode de la proportion suivante :

$$23{,}969 : 76{,}031 :: 100 : x.$$

$$x = 317{,}20.$$

Le chlore et l'iode produisent, avec l'hydrogène, deux hydracides qui ont entre eux une grande analogie et que l'on doit représenter par des formules correspondantes.

L'acide chlorhydrique étant formé de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50 et de 1 équivalent de chlore = 443,20, et représenté par la formule HCl, on doit présumer que l'acide iodhydrique aura aussi pour formule HI.

Cependant l'analyse démontre que l'acide iodhydrique est formé de 12,50 d'hydrogène et de 1586,00 d'iode. Or, 1586,00 est un nombre cinq fois plus considérable que 317,20 représentant par hypothèse l'équivalent de l'iode.

L'acide iodhydrique aurait donc pour formule HI^5. Cette formule s'éloigne complétement de la formule HCl, qui représente l'acide chlorhydrique.

Dans cette hypothèse, les iodures seraient représentés par MI^5, tandis que les chlorures ont pour formule générale MCl.

Pour rétablir l'analogie qui doit exister entre les formules représentant des composés correspondants dans la série de l'iode et dans celle du chlore, il a suffi d'admettre que l'acide iodique, se rapprochant par toutes ses propriétés de l'acide chlorique et se produisant dans les mêmes circonstances, présente la même composition : l'acide chlorique étant représenté par la formule ClO^5, l'acide iodique sera IO^5.

L'équivalent de l'iode sera déduit alors de la proportion suivante :

$$23{,}969 : 76{,}031 :: 500 : x.$$

$$x = 1586.$$

On aurait pu aussi tirer l'équivalent de l'iode des analyses de l'acide iodhydrique et de l'iodure de potassium, en considérant comme équivalent de l'iode la quantité de ce métalloïde qui se combine avec 12,50 d'hydrogène pour former l'acide iodhydrique, ou avec 490 de potassium pour former l'iodure de potassium : on aurait également trouvé le nombre 1586.

En prenant pour équivalent de l'iode le nombre 1586, l'acide iodhydrique est représenté par HI ; la formule générale des iodures est MI. Ces composés correspondent à l'acide chlorhydrique HCl et aux chlorures MCl.

Ainsi, pour obtenir un équivalent de l'iode répondant aux analogies qui existent entre ce métalloïde et le chlore, il a fallu supposer que l'acide iodique correspondait à l'acide chlorique et formait le cinquième degré de combinaison de l'iode avec l'oxygène, représenté par la formule IO^5.

Cette hypothèse permettait de croire que l'on découvrirait bientôt des combinaisons d'iode et d'oxygène représentées par les formules $IO — IO^2 — IO^3 — IO^4 — IO^5 — IO^7$ complétant l'analogie qui doit exister entre les combinaisons oxygénées du chlore et celles de l'iode.

Cette prévision s'est déjà confirmée en partie : on connaît un acide hepta-iodique IO^7 et deux autres acides $IO^3 — IO^4$ dont l'existence a été signalée par M. Millon.

Avant de déduire les équivalents de l'analyse des corps composés, on doit donc chercher à déterminer leur formule.

La formule d'un corps se fixe en général à l'aide des analogies chimiques ou de considérations déduites des lois de l'isomorphisme.

Le mode de détermination de l'équivalent de l'aluminium, que nous choisirons pour exemple, indique tout le parti que l'on peut tirer de l'isomorphisme.

Gay-Lussac, considérant l'alumine comme le premier degré de combinaison de l'aluminium avec l'oxygène, a donné d'abord à cette base la formule AlO ; il déduisait de cette formule l'équivalent de l'aluminium représenté par le nombre 113,95 :

$$\underbrace{46{,}74}_{\text{Quantité d'oxygène contenue dans 100 part. d'alumine.}} : \underbrace{53{,}26}_{\text{Quantité d'aluminium contenue dans 100 part. d'alumine.}} :: 100 : x.$$

$$x = 113{,}95.$$

Il fut ensuite prouvé que l'alumine est isomorphe avec l'oxyde de fer Fe^2O^3, composé dont la formule est établie par d'autres considérations ; d'après la loi de l'isomorphisme, on donna donc à l'alumine la formule Al^2O^3.

On dut changer alors l'équivalent de l'aluminium et le déduire de la proportion suivante :

$$46{,}74 : 53{,}26 :: 300 : x.$$
$$x = 341{,}85.$$

Le nombre 341,85 représentant 2 équivalents d'aluminium, l'équivalent de l'aluminium est 170,92.

Ce dernier équivalent a été définitivement adopté par les chimistes.

Le rapport que l'on observe dans les oxysels entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide peut servir aussi à déterminer la formule équivalente d'un composé.

Ainsi, le sesqui-oxyde de chrôme et l'acide chromique contiennent pour la même quantité de métal des quantités d'oxygène qui sont entre elles comme les nombres 1 et 2. Il semblerait qu'on pût en conclure que les formules de ces deux composés sont CrO et CrO^2 ; mais dans les chromates la quantité d'oxygène de l'acide chromique est triple de celle de la base ; on représente alors l'acide chromique par la formule CrO^3, l'oxyde de chrôme devient Cr^2O^3, et cette formule de l'oxyde de chrôme s'accorde avec celle qui est déduite de l'isomorphisme de cet oxyde avec le sèsqui-oxyde de fer.

Avant de passer à la détermination numérique des équivalents des principaux corps simples, nous résumerons, pour plus de clarté, en quelques propositions séparées les généralités qui viennent d'être exposées sur la théorie des équivalents.

I. Par les expériences de Wenzel, de Richter, de Dalton, de Wollaston et de Gay-Lussac, il a été démontré que les corps ne se combinent pas entre eux en toutes proportions, mais que les combinaisons chimiques ont lieu entre des masses constantes qui s'ajoutent les unes aux autres dans des proportions toujours simples, et qui peuvent se remplacer mutuellement dans les divers composés. On a donné le nom d'*équivalents* ou *nombres proportionnels*, aux quantités pondérales des différents corps qui se substituent les unes aux autres dans les combinaisons.

II. L'équivalent de l'oxygène ayant été arbitrairement représenté par le nombre 100, on appelle équivalent d'un corps la quantité pondérale de ce corps qui peut remplacer 100 d'oxygène dans les combinaisons.

III. L'équivalent d'un corps simple se déterminerait facilement si ce corps ne se combinait avec l'oxygène qu'en une seule proportion ; il suffirait de faire l'analyse de cette combinaison et de fixer par une simple proportion la quantité du corps qui se combine avec 100 d'oxygène. Mais les corps simples forment généralement plusieurs composés oxygénés.

Les équivalents se déduisent alors le plus souvent du premier degré de combinaison avec l'oxygène ou de la combinaison qui présente le plus de fixité.

IV. La première combinaison d'un corps avec l'oxygène n'est pas toujours connue : ainsi, pour l'aluminium, l'oxyde AlO n'a pas encore été obtenu ; on ne connaît jusqu'à présent que Al^2O^3.

Il faut donc déterminer d'abord la formule des composés qui peuvent servir à fixer les équivalents.

On est guidé dans le choix de ces formules par la loi de l'isomorphisme et l'analogie existant entre certains corps simples, qui doit se retrouver dans leurs combinaisons.

V. Les composés oxygénés ne servent pas seuls à fixer les équivalents. On comprend que les équivalents du chlore, de l'hydrogène, du soufre, etc., une fois déterminés, pourront servir à fixer ceux des autres corps.

En effet, la quantité de potassium qui se combine avec 1 équivalent de chlore pour former le chlorure de potassium, étant précisément celle qui s'unit à 100 d'oxygène pour produire l'oxyde de potassium (potasse), l'analyse du chlorure de potassium peut servir à fixer l'équivalent du potassium.

La détermination d'un équivalent au moyen d'un chlorure est souvent préférable à celle que donnerait l'analyse d'un oxyde, parce qu'un chlorure s'analyse plus exactement qu'un oxyde.

Ainsi, dans l'exemple qui vient d'être cité, on peut, au moyen de l'analyse du chlorure de potassium, déterminer la composition de la potasse beaucoup plus facilement qu'en opérant directement sur cette base pour en séparer les éléments ou en brûlant dans l'oxygène un poids connu de potassium.

La réaction de l'acide chlorhydrique HCl sur la potasse KO donne naissance à de l'eau et à du chlorure de potassium : $HCl + KO = HO + KCl$.

Il est donc évident que le chlorure de potassium correspond à l'oxyde de potassium ; en d'autres termes, que 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'oxygène : si donc on trouve que 490 parties de potassium s'unissent à 443 parties de chlore, on démontre par cela même que ces 490 parties de potassium s'unissent à 100 d'oxygène pour produire la potasse, car 443 parties de chlore sont équivalentes à 100 d'oxygène.

ÉQUIVALENT DE L'HYDROGÈNE.

L'équivalent de l'hydrogène a été déduit par Berzelius et Dulong de deux séries d'expériences qui les ont conduits à des résultats presque identiques.

Berzelius et Dulong ont d'abord déterminé la composition de l'eau en partant de la densité des gaz qui la constituent.

La vapeur aqueuse est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène ; la densité du premier gaz fut prise égale à 0,0688 et celle du second à 1,1026 ; les poids de ces deux gaz qui constituent l'eau sont représentés par $0{,}0688 \times 2 = 0{,}1376$ et 1,1026 ; ces deux nombres sont

entre eux comme les équivalents de l'oxygène et de l'hydrogène. On aura donc ce dernier équivalent par la proportion suivante :

$$1{,}1026 : 0{,}1376 :: 100 : x.$$
$$x = 12{,}479.$$

Dans la seconde série d'expériences, la détermination de l'équivalent de l'hydrogène repose, non plus sur la comparaison des densités de l'oxygène et de l'hydrogène, mais sur la synthèse de l'eau.

Berzelius et Dulong chauffaient un poids connu d'oxyde de cuivre dans un courant d'hydrogène, et comparaient la perte d'oxygène qu'éprouvait cet oxyde avec la quantité d'eau formée; l'eau était recueillie sur du chlorure de calcium.

Il est résulté de ces expériences que l'eau est formée de 100 parties d'oxygène et de 12,48 d'hydrogène : Berzelius et Dulong ont donc considéré le nombre 12,48 comme représentant l'équivalent de l'hydrogène.

Dans le courant de l'année 1842, M. Dumas détermina de nouveau la composition de l'eau ; de nombreuses expériences l'ont conduit à considérer l'eau comme formée de 100 d'oxygène et de 12,50 d'hydrogène.

Nous adopterons avec la plupart des chimistes le nombre 12,50 pour l'équivalent de l'hydrogène.

ÉQUIVALENT DE L'AZOTE.

Les expériences récentes de MM. Dumas et Boussingault, celles de M. Regnault sur la densité de l'oxygène et celle de l'azote, ont établi pour l'équivalent de l'azote un nombre plus faible que celui qu'on admettait autrefois.

M. Svanberg, partant de l'analyse de l'azotate de plomb et de l'équivalent du plomb déterminé avec exactitude, a trouvé pour l'équivalent de l'azote le nombre 174,38.

M. Marignac, déterminant le poids de l'azote d'argent produit par un poids connu de ce métal, a été conduit au nombre 175 pour l'équivalent de l'azote.

D'après M. Marignac, 100 parties d'argent produisent 157,454 d'azotate : en considérant l'équivalent de l'argent 1349,01 comme exactement établi par d'autres expériences, on arrive à l'équivalent de l'azote par la proportion suivante :

$$100 : 157{,}454 :: 1349{,}01 : x.$$
$$x = 2124{,}07.$$

On voit que 1 équivalent d'argent Ag pesant 1349,01, donne 1 équivalent d'azotate d'argent AgO,AzO^5 pesant 2124,07.

Si de ce nombre on retranche l'équivalent d'argent et les 6 équivalents d'oxygène, le reste 175,06 sera l'équivalent de l'azote.

On a aussi apprécié l'équivalent de l'azote en évaluant la quantité d'argent que précipite un poids connu de sel ammoniac.

L'équation $AzH^3,HCl + AgO,AzO^5 = AzH^5,AzO^5,HO + AgCl$ montre que 1 équivalent de sel ammoniac précipite 1 équivalent d'argent à l'état de chlorure.

En admettant que les équivalents du chlore 443,20, de l'hydrogène 12,50, et de l'argent 1349,01, sont déterminés avec exactitude, il suffit, pour calculer la valeur de Az, de savoir que 100 parties d'argent sont précipitées par 49,537 de chlorhydrate d'ammoniaque.

On a l'équation

$$100 : 49{,}537 :: 1349{,}01 : x.$$
$$x = 668{,}26.$$

En retranchant de ce nombre, qui représente 1 équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque, 4 équivalents d'hydrogène = 50, et 1 équivalent de chlore = 443,20, le reste 175,06 représente le nombre proportionnel de l'azote. (Pelouze.)

Dans d'autres expériences, M. Marignac cherchait le poids de chlorure de potassium qu'il fallait employer pour précipiter une quantité connue d'azotate d'argent. Il a constaté que 100 parties de chlorure de potassium précipitent 227,986 parties d'azotate d'argent. Il en a déduit pour l'équivalent de l'azote le nombre 175,370.

M. Th. Anderson s'est livré à quelques recherches sur l'équivalent de l'azote en décomposant l'azotate de plomb par la chaleur. Il a obtenu pour l'équivalent de l'azote, comme moyenne de plusieurs expériences, le nombre 174,4074.

ÉQUIVALENTS DU CHLORE, DU POTASSIUM ET DE L'ARGENT.

On détermine les équivalents du chlore, du potassium et de l'argent en évaluant :

1° Le poids du chlorure de potassium laissé par la calcination du chlorate ou du perchlorate de potasse ;

2° Le poids du chlorure de potassium nécessaire pour précipiter 100 parties d'argent ;

3° Le poids du chlorure d'argent produit par 100 parties de chlorure de potassium.

Le chlorate de potasse a pour formule KO,ClO^5, et le perchlorate KO,ClO^7.

En calcinant l'un ou l'autre de ces deux sels, on le dédouble en oxygène et en chlorure de potassium. Il est évident que le premier sel laisse dégager 6 et le second 8 équivalents d'oxygène, et qu'il se produit dans les deux cas 1 équivalent de chlorure de potassium KCl.

Le poids de l'équivalent du chlorure de potassium est donc la quantité même de ce composé qui est unie à 600 d'oxygène dans le chlorate de potasse, et à 800 dans le perchlorate. L'expérience prouve que cette quantité de chlorure de potassium est égale à 932,14. Donc KCl = 932,14.

On reconnaît en outre que 100 parties d'argent sont précipitées de leur

dissolution dans l'acide azotique par 69,098 de chlorure de potassium, et que 100 parties de chlorure de potassium produisent 192,269 de chlorure d'argent.

Ces diverses données permettent de déterminer les équivalents du chlore, du potassium et de l'argent.

Si 69,098 de chlorure de potassium précipitent 100 d'argent, 1 équivalent de ce sel, ou 932,14, en précipitera une quantité qui représentera l'équivalent même de l'argent ; on a donc

$$69{,}098 : 100 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1349{,}01.$$

On sait que 100 parties de chlorure de potassium produisent 192,269 de chlorure d'argent ; ces deux chlorures étant représentés par des formules semblables, 1 équivalent du premier produira 1 équivalent du second ; on peut donc poser la proportion :

$$100 : 192{,}269 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1792{,}22.$$

AgCl ou 1792,22 a été produit par KCl ou 932,14.

En retranchant de 1792,22 l'équivalent de l'argent 1349,01, déterminé par l'expérience indiquée ci-dessus, il reste pour l'équivalent du chlore 443,21.

Les équivalents du chlore et du chlorure de potassium étant connus, on voit qu'il suffit de retrancher l'équivalent du chlore de l'équivalent du chlorure de potassium pour avoir l'équivalent du potassium : KCl — Cl = K, ou en poids 932,14 — 443,21 = 488,93.

Les nombres 1349,01, 443,21, 488,93, sont ceux que M. Marignac a déduits de ses nombreuses expériences.

Ces nombres diffèrent peu de ceux de Berzelius, qui avait trouvé pour l'argent le nombre 1351,61 ; pour le chlore, 442,65, et pour le potassium, 489,92.

M. Maumené a cherché à établir les équivalents du chlore et de l'argent en réduisant le chlorure d'argent fondu par l'hydrogène. Il a déterminé aussi l'équivalent de l'argent en analysant l'oxalate et l'acétate d'argent. Il a obtenu l'équivalent du potassium en convertissant le chlorure de potassium en chlorure d'argent. Ses travaux l'ont conduit à admettre les nombres 442,04, 1350,32 et 487,78 comme représentant les équivalents du chlore, de l'argent et du potassium.

M. Faget a opéré avec le chlorate de potasse, en tenant compte de la très-petite quantité de chlore qui se dégage lorsqu'on soumet ce sel à l'action de la chaleur. Il adopte le nombre 443,75 pour l'équivalent du chlore, et 481,25 pour celui du potassium.

M. Laurent a converti un poids connu d'argent en chlorure d'argent, en attaquant ce métal par l'eau régale. Il a obtenu pour l'équivalent du chlore le nombre 443,75.

ÉQUIVALENTS DU BROME ET DE L'IODE.

Les équivalents du brôme et de l'iode peuvent être obtenus par une méthode analogue à celle qu'on a employée pour déterminer l'équivalent du chlore.

100 parties de bromate de potasse donnant par la calcination 28,723 d'oxygène et 71,277 de bromure de potassium, on a

$$28{,}723 : 71{,}277 :: 600 : x.$$
$$x = 1488{,}92.$$

Donc KBr = 1488,92.

Connaissant la valeur de K, et la retranchant de KBr, on a pour reste l'équivalent du brôme : 1488,92 — 488,93 = 999,99 ou presque exactement 1000.

L'équivalent de l'iode déduit de l'analyse de l'iodate de potasse est représenté par le nombre 1586,00.

Les premières recherches sur l'équivalent du brôme sont dues à MM. Balard et Liebig. Leur procédé consistait à précipiter de l'azotate d'argent par du bromure de potassium. En opérant de cette manière, M. Balard trouve pour l'équivalent du brôme 942,9, et M. Liebig 941.

En 1828, Berzelius détermina l'équivalent du brôme en préparant du bromhydrate d'ammoniaque aussi pur que possible, et le décomposant par l'azotate d'argent. Le bromure d'argent obtenu était lavé, pesé, puis converti en chlorure d'argent à l'aide d'un courant de chlore. Il obtint ainsi 978,306 pour l'équivalent du brôme.

Il détermina d'une manière tout à fait analogue l'équivalent de l'iode, et trouva pour sa valeur le nombre 1578,390.

ÉQUIVALENT DU FLUOR.

Berzelius a déterminé l'équivalent du fluor en décomposant par l'acide sulfurique un certain poids de fluorure de calcium : il a pesé le sulfate de chaux formé et a conclu de ce poids l'équivalent du fluorure de calcium, et, par suite, l'équivalent du fluor.

D'après les expériences de ce chimiste, 100 parties de fluorure de calcium artificiel ont donné 175 de sulfate de chaux.

Connaissant l'équivalent du soufre = 200 et celui du calcium = 250, l'équivalent du fluorure de calcium se déduit de la proportion suivante :

$$175 : 100 :: 850 : x.$$
$$x = 485{,}70.$$

L'équivalent du fluorure de calcium étant 485,70, l'équivalent du fluor est 485,70 — 250 = 235,70.

M. Louyet, ayant repris dans ces derniers temps les expériences de Berzelius, a trouvé que 100 parties de fluorure de calcium donnent 174,361 de sulfate de chaux : ce qui conduit à prendre pour l'équivalent

du fluorure de calcium le nombre 487,50, et, par suite, pour l'équivalent du fluor le nombre 237,50. Les analyses de différents fluorures, naturels ou artificiels, ont également donné à M. Louyet pour l'équivalent du fluor le nombre $237,50 = 12,50 \times 19$.

ÉQUIVALENT DU SOUFRE.

L'équivalent du soufre a été déduit de la quantité de sulfate de plomb que produit un poids connu de plomb.

100 parties de plomb dissoutes dans l'acide azotique et traitées par l'acide sulfurique donnent un résidu de sulfate de plomb qui, après avoir été calciné, pèse 146,35.

Ce sel a pour formule PbO,SO^3.

L'oxygène de l'oxyde de plomb est donc le tiers de celui de l'acide sulfurique. Dans 146,35 de sulfate de plomb, le plomb se trouve uni à 7,725 d'oxygène (voy. l'équivalent du plomb). Il y a donc $7,725 \times 3 = 23,175$ d'oxygène dans l'acide sulfurique que contiennent 146gr,35 de sulfate de plomb. Le reste, 15,45, est du soufre.

En résumé, on a donc pour les poids des éléments qui entrent dans le sulfate de plomb produit par 100 parties de plomb :

100,000 de plomb.....	107,725 d'oxyde de plomb.
7,725 d'oxygène uni au plomb.	
23,175 — uni au soufre.	38,625 d'acide sulfurique.
15,450 de soufre.....	
146,350 de sulfate de plomb.	

Connaissant la formule de l'acide sulfurique SO^3, et sachant que 38,625 d'acide sulfurique contiennent 23,175 d'oxygène, et 15,450 de soufre, on peut déduire l'équivalent du soufre de la proportion suivante :

$$23,175 : 15,450 :: 300 : x.$$
$$x = 200,00.$$

MM. Erdmann et Marchand ont déduit l'équivalent du soufre de l'analyse du cinabre pur et cristallisé (HgS) qu'ils ont trouvé composé de 86,211 de mercure et de 13,789 de soufre. En admettant 1250,6 pour l'équivalent du mercure, celui du soufre devient 200,02 :

$$86,211 : 13,789 :: \text{Hg ou } 1250,6 : x.$$
$$x = 200,02.$$

En s'appuyant sur la connaissance de l'équivalent de l'argent, Berzelius a pu déterminer l'équivalent du soufre en transformant un poids connu de chlorure d'argent en sulfure d'argent. Le procédé qu'il a suivi consistait à soumettre, sous l'influence d'une température peu élevée, le chlorure d'argent à l'action de l'hydrogène sulfuré. Il a obtenu ainsi, pour l'équivalent du soufre, le nombre 200,75.

ÉQUIVALENT DU SÉLÉNIUM.

D'après les expériences de Berzelius, 100 parties de sélénium absorbent 179 parties de chlore sec ; la masse ainsi obtenue traitée par l'eau est exactement transformée en acide chlorhydrique et en acide sélénieux. Par conséquent, la quantité d'oxygène uni à 100 de sélénium sera donnée par la proportion suivante :

$$143{,}21 : 100 :: 179 : x.$$
$$x = 40{,}38.$$

L'acide sélénique est isomorphe avec l'acide sulfurique; il contient, par conséquent, 3 équivalents d'oxygène pour 1 de sélénium. Dans l'acide sélénieux, 1 équivalent de sélénium est combiné avec 2 équivalents d'oxygène, et par suite l'équivalent du sélénium se déduira de la proportion suivante :

$$40{,}38 : 100 :: 200 : x.$$
$$x = 495{,}294.$$

Dans des expériences récentes, M. Sacc a déterminé l'équivalent du sélénium par différentes méthodes :

1° L'oxydation directe du sélénium par l'acide azotique ;

2° La transformation de l'acide sélénieux en sélénium, au moyen du bisulfite d'ammoniaque ;

3° L'analyse de quelques sélénites, et principalement du sélénite de baryte.

Il donne la préférence au nombre 490,93, moyenne des résultats déduits de l'analyse de l'acide sélénieux et du sélénite de baryte.

ÉQUIVALENT DU TELLURE.

Les expériences de Berzelius ont montré que le tellure forme deux acides dont les quantités d'oxygène sont entre elles comme les nombres 2 et 3, ainsi que cela a lieu pour le soufre et le sélénium. La capacité de saturation de ces acides est la même que celle des acides analogues du soufre et du sélénium. On est donc conduit à admettre que l'acide tellureux contient 1 équivalent de tellure et 2 équivalents d'oxygène ; or, d'après deux expériences de Berzelius, $1^{gr},515$ de tellure oxydé par l'acide azotique ont donné $1^{gr},9365$ d'acide tellureux; $2^{gr},88125$ de tellure ont fourni $3^{gr},60$ d'acide tellureux. Le premier résultat donne pour l'équivalent du tellure 801,786, et le second 801,74 ; moyenne, 801,76.

ÉQUIVALENTS DU PHOSPHORE, DE L'ARSENIC, DU SODIUM, DU BARYUM ET DU STRONTIUM.

L'équivalent du chlore, étant une fois connu, sert à trouver les équivalents d'un grand nombre de corps avec lesquels le chlore forme des composés bien définis.

La détermination de ces équivalents peut être faite de deux manières : 1° en pesant le précipité de chlorure d'argent formé dans un excès d'azotate d'argent par un poids donné du chlorure soumis à l'analyse ; 2° en précipitant un poids connu du chlorure à analyser par un volume exactement mesuré d'une dissolution *titrée* d'azotate d'argent. (Voyez les essais d'argent.)

On achève la précipitation avec une liqueur *décime* d'argent, c'est-à-dire avec une liqueur dont chaque centimètre cube contient, à l'état d'azotate, 1 milligramme d'argent.

Cette manière d'opérer est plus rapide et peut-être plus exacte que celle qui consiste à peser le chlorure d'argent.

Le protochlorure de phosphore $PhCl^3$, mis en contact avec une dissolution d'argent, donne du chlorure d'argent et de l'acide phosphoreux. 1 équivalent de ce corps produit 3 équivalents de chlorure d'argent : $PhCl^3 + 3(AgO,AzO^5) + 4HO = 3AgCl + PhO^3,HO + 3(AzO^5,HO)$.

42,74 de protochlorure de phosphore précipitent 100 d'argent.

Établissons donc la proportion

$$100 : 42{,}74 :: 3Ag \text{ ou } 4017{,}03 : x.$$
$$x = 1729{,}70.$$

Ce nombre représente 1 équivalent de protochlorure de phosphore $PhCl^3$; pour avoir l'équivalent du phosphore, il suffit de retrancher 3 équivalents de chlore ou 1329,60 de 1729,70. Il reste $400{,}10 = Ph$.

M. Jacquelain a déduit le nombre 372,875 de l'analyse du protochlorure de phosphore ; cette analyse a été faite en décomposant le chlorure par l'eau, évaporant de manière à chasser l'acide chlorhydrique et dosant l'acide phosphorique à l'état de phosphate de plomb.

M. Schrœtter a déterminé récemment l'équivalent du phosphore en pesant la quantité d'acide phosphorique anhydre que produit un poids connu de phosphore amorphe brûlé dans un courant d'oxygène. Ses expériences l'ont conduit à adopter le nombre $387{,}5 = 12{,}50 \times 31$.

L'équivalent de l'arsenic a été déduit du chlorure $AsCl^3$ analysé par l'azotate d'argent. L'équivalent de l'arsenic est 937,50, moyenne de trois expériences. (Pelouze.)

100 parties d'argent sont précipitées par 54,141 de chlorure de sodium.

Connaissant les équivalents de l'argent et du chlore, nous trouvons celui du sodium par la proportion suivante :

$$100 : 54{,}141 :: 1349{,}01 : x.$$
$$x = 730{,}36.$$
$$NaCl - Cl = Na, \text{ ou en poids } 730{,}36 - 443{,}20 = 287{,}16.$$

L'équivalent du sodium est donc 287,16.

On a trouvé par le même procédé, pour l'équivalent du baryum, le nombre 858,08, et pour l'équivalent du strontium, 548,02.

Presque tous les chlorures peuvent servir ainsi à la détermination du métalloïde ou du métal avec lequel le chlore est uni.

ÉQUIVALENT DU CARBONE.

L'équivalent du carbone a été calculé dans les premières tables de Berzelius en comparant les densités de l'oxygène et de l'acide carbonique.

MM. Arago et Biot avaient trouvé pour la densité de l'oxygène 1,10359, et 1,51961 pour celle de l'acide carbonique.

On sait que l'acide carbonique contient un volume d'oxygène égal au sien; si l'on retranche de la densité de l'acide carbonique 1,51961 la densité de l'oxygène 1,10359, le reste 0,41602 représente le poids du carbone uni à 1,10359 d'oxygène.

La formule de l'acide carbonique étant CO^2, on a la valeur de C en établissant la proportion

$$1{,}10359 : 0{,}41602 :: 200 : x.$$

$$x = 75{,}25.$$

Dans la seconde édition de sa *Théorie des proportions chimiques*, Berzelius changea le nombre 75,25 et y substitua 76,438, en partant, comme la première fois, des densités de l'oxygène et de l'acide carbonique, mais en représentant ces densités par des nombres qui différaient sensiblement de ceux donnés par MM. Biot et Arago.

Le nouveau nombre 76,438 fut admis jusqu'en 1840, époque à laquelle MM. Dumas et Stas démontrèrent que l'équivalent du carbone était représenté par un nombre trop élevé.

En brûlant dans l'oxygène un poids connu de carbone pur (graphite ou diamant) et pesant l'acide carbonique produit, ces deux chimistes déterminèrent d'une manière plus exacte qu'on ne l'avait fait avant eux la composition de l'acide carbonique.

Ils démontrèrent que cet acide est formé de 72,73 d'oxygène et de 27,27 de carbone, ou de 200 d'oxygène et de 75 de carbone.

Les travaux publiés depuis 1840 ont confirmé les résultats de MM. Dumas et Stas.

ÉQUIVALENT DU BORE.

La composition de l'acide borique, qui sert de point de départ pour calculer l'équivalent du bore, a été obtenue en déterminant expérimentalement l'augmentation de poids que subit 1 gramme de bore lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, de manière à le transformer en acide borique. On a trouvé ainsi pour la composition de cet acide :

Oxygène.....	68,78
Bore.....	31,22
	100,00

Quant à la formule qu'il convient de donner à l'acide borique, il nous

est difficile d'exposer ici les considérations qui ont servi à la fixer. On représente généralement l'acide borique par la formule BO^3; l'équivalent du bore s'obtient alors par la proportion

$$68{,}78 : 31{,}22 :: 300 : x;$$
$$\text{d'où } x = 136{,}15.$$

D'autres chimistes adoptent la formule BO^6; l'équivalent du bore est alors donné par la proportion

$$68{,}78 : 31{,}22 :: 600 : x;$$
$$\text{d'où } x = 272{,}30.$$

ÉQUIVALENT DU SILICIUM.

Berzelius a déterminé directement la composition de la silice en brûlant du silicium dans de l'oxygène.

Il a trouvé que la silice contient 51,9 d'oxygène et 48,1 de silicium, ou 100 d'oxygène et 92,44 de silicium.

Si l'on considère la silice comme formée d'équivalents égaux de silicium et d'oxygène, l'équivalent du silicium est 92,44.

Quelques chimistes adoptent la formule SiO^2: l'équivalent du silicium est alors donné par la proportion

$$51{,}9 : 48{,}1 :: 200 : x;$$
$$\text{d'où } x = 185{,}35.$$

Mais la plupart des chimistes regardent la silice comme formée de 1 équivalent de silicium et de 3 équivalents d'oxygène, et lui donnent la formule SiO^3.

L'équivalent du silicium se déduit alors de la proportion suivante :

$$51{,}9 : 48{,}1 :: 300 : x.$$
$$x = 277{,}50.$$

Le chlorure de silicium peut également servir à déterminer l'équivalent du silicium et à établir d'une manière indirecte la composition de la silice.

1000 parties d'argent dissoutes dans l'acide azotique sont précipitées à l'état de chlorure par 394,448 parties de chlorure de silicium.

Ce chlorure, correspondant à l'acide SiO^3, a pour formule $SiCl^3$.

En prenant pour les équivalents du chlore et de l'argent les nombres 443,20 et 1349,01, on peut déduire l'équivalent du chlorure de silicium de la proportion suivante :

$$1000 : 394{,}448 :: 3\text{Ag ou } 4047{,}03 : x.$$
$$x = 1596{,}342.$$

En retranchant de ce nombre 3 équivalents de chlore, soit 1329,60, on trouve que le reste, 266,742 représente 1 équivalent de silicium.

En considérant la silice comme formée de 3 équivalents d'oxygène et de 1 équivalent de silicium, l'équivalent du silicium est donc 266,742.

ÉQUIVALENT DU LITHIUM.

Berzelius a déterminé l'équivalent du lithium de la manière suivante : 1gr,874 de sulfate de lithine précipités par le chlorure de baryum ont donné 3gr, 9985 de sulfate de baryte.

Connaissant l'équivalent du sulfate de baryte, on a l'équivalent du sulfate de lithine par la proportion suivante :

$$3{,}9985 : 1{,}874 :: 1458{,}05 : x.$$
$$x = 681{,}874.$$

Mais la formule de l'acide sulfurique étant SO^3 et l'équivalent du soufre étant 200, l'équivalent de la lithine sera représenté par

$$681{,}874 - 500 = 181{,}874.$$

La formule de la lithine étant LiO, l'équivalent du lithium sera

$$181{,}874 - 100 = 81{,}874.$$

Berzelius adopta le nombre 80,33, moyenne de cette expérience et d'une autre qui consistait à traiter le carbonate de lithine par l'acide sulfurique et à peser le sulfate obtenu.

ÉQUIVALENT DU CALCIUM.

L'équivalent du calcium s'obtient par le poids de la chaux que donne le carbonate de chaux pur quand on le calcine.

100 parties de spath d'Islande donnent 56,00 de chaux, et par soustraction 44,00 d'acide carbonique ; l'équivalent du carbone étant exactement connu et la formule du carbonate de chaux étant CaO,CO^2, on déduit l'équivalent du calcium de la proportion suivante :

$$44 : 56 :: CO^2 \text{ ou } 275 : x.$$
$$x = 350 = CaO.$$
$$350 - 100 = 250 = Ca.$$

Ce nombre, trouvé par M. Dumas, a été vérifié par MM. Marchand et Erdmann. Il est plus faible que celui que Berzelius avait déduit du poids du chlorure d'argent fourni par une quantité connue de chlorure de calcium.

ÉQUIVALENT DU MAGNÉSIUM.

D'après Berzelius, 100 parties de magnésie pure donnent 293,985 de sulfate de magnésie parfaitement neutre ; on déduit alors l'équivalent de la magnésie de la proportion suivante :

$$293{,}985 : 100 :: 500 : x.$$
$$x = 258{,}139.$$

On a, par suite, pour l'équivalent du magnésium, 158,139.

M. Scheerer, en décomposant un poids donné de sulfate de magnésie

par le chlorure de baryum, et pesant le sulfate de baryte produit, a obtenu, pour l'équivalent de la magnésie, 250,97, et, par suite, pour celui du magnésium, 150,97.

De nouvelles expériences le déterminèrent ensuite à adopter le nombre 151,33.

MM. Svanberg et Nordenfeld ont déterminé l'équivalent de la magnésie et du magnésium en analysant l'oxalate de magnésie préparé avec soin et desséché à une température comprise entre 100 et 150°.

Un poids donné d'oxalate de magnésie a été calciné et pesé après la calcination. Pour contrôler cette première donnée, on a dissous la magnésie ainsi obtenue dans l'acide sulfurique étendu; on a évaporé et chauffé de manière à chasser l'excès d'acide, puis on a déterminé le poids du sulfate de magnésie. Ces expériences permettaient de calculer l'équivalent de la magnésie, en supposant exacts les équivalents du soufre 200, du carbone 75, et de l'hydrogène 12,50.

La moyenne de toutes les analyses d'oxalate de magnésie a donné pour l'équivalent de la magnésie le nombre 254,422. La moyenne des expériences faites sur le sulfate de magnésie a donné le nombre 254,613, de sorte que la moyenne de toutes les expériences donne pour la magnésie le nombre 254,504, et par suite, pour l'équivalent du magnésium, le nombre 154,504.

MM. Marchand et Scheerer ont vérifié de nouveau l'équivalent du magnésium en soumettant à une haute température deux variétés de magnésie très-pures. Comme tout l'acide carbonique qu'elles contenaient ne pouvait pas être dégagé par la chaleur, ils dosaient avec soin celui qu'on n'avait pas pu chasser de la combinaison. Ils ont été conduits au nombre 150 pour l'équivalent du magnésium, qui serait par conséquent un multiple de celui de l'hydrogène.

ÉQUIVALENT DE L'ALUMINIUM.

La composition de l'alumine a été déduite de l'analyse de l'alun. L'alun de potasse est un sulfate double d'alumine et de potasse renfermant de l'eau de cristallisation qu'il perd à une chaleur modérée. On dissout 10 grammes d'alun de potasse anhydre dans de l'eau chaude, et l'on précipite l'alumine par un excès de carbonate d'ammoniaque. Le précipité, recueilli sur un filtre, est bien lavé, puis pesé après calcination. On trouve ainsi $1^{gr},986$ d'alumine. Les liqueurs sont évaporées, le résidu de l'évaporation, calciné au rouge dans un creuset de platine, se compose seulement de sulfate de potasse, car les sels ammoniacaux ont été volatilisés par la chaleur. Le sulfate de potasse ainsi obtenu pèse $3^{gr},373$ contenant $1^{gr},547$ d'acide sulfurique.

On prend ensuite 10 autres grammes d'alun, on les dissout dans l'eau bouillante et l'on précipite l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum. On trouve ainsi $18^{gr},044$ de sulfate de baryte, qui contien-

nent 6gr,188 d'acide sulfurique. Si de ce poids on retranche 1gr,547 qui étaient combinés avec la potasse, il reste 4gr,641. Le poids 1gr,986 d'alumine est donc combiné avec le poids 4gr,641 d'acide sulfurique.

On considère ce sulfate d'alumine comme un sulfate neutre ; on sait que dans les sulfates neutres l'oxygène de l'acide sulfurique est le triple de l'oxygène contenu dans la base.

Or, l'oxygène contenu dans 4gr,641 d'acide sulfurique pèse 2gr,784. Le tiers de ce poids, savoir 0,928, se trouve dans le poids 1gr,986 d'alumine. L'alumine est donc composée de :

Aluminium	1,058....	53,27
Oxygène.....	0,928....	46,73
Alumine.....	1,986....	100,00

Reste maintenant à savoir quelle formule il convient de donner à l'alumine.

Si l'on suppose que cette base soit représentée par la même formule que les bases alcalines et alcalino-terreuses, il faudra écrire cette formule AlO, et l'équivalent de l'aluminium sera donné par la proportion

$$46{,}73 : 53{,}27 :: 100 : x;$$
$$\text{d'où } x = 113{,}99.$$

Mais cette formule donnée à l'alumine est en désaccord avec les considérations fondées sur l'isomorphisme. Jamais cette base ne se présente comme isomorphe avec un oxyde de la forme RO ; toujours, au contraire, elle est isomorphe avec certains oxydes R^2O^3, dont les formules présentent toute certitude. Ainsi, on obtient une série d'aluns ayant exactement la même forme cristalline et des propriétés très-analogues, en combinant le sulfate de potasse avec les sulfates de sesqui-oxyde de fer Fe^2O^3, de sesqui-oxyde de manganèse Mn^2O^3, d'oxyde de chrôme Cr^2O^3. L'alumine cristallisée naturelle, ou corindon, présente aussi la même forme cristalline que le sesqui-oxyde de fer naturel, ou fer oligiste, et que le sesqui-oxyde de chrôme. On peut donc affirmer que la formule de l'alumine doit être écrite Al^2O^3 ; par suite, le sulfate neutre d'alumine doit prendre la formule $Al^2O^3,3SO^3$.

L'équivalent de l'aluminium s'obtient alors par la proportion

$$46{,}73 : 53{,}27 :: 300 : 2x;$$
$$\text{d'où } x = 170{,}98.$$

ÉQUIVALENT DU GLUCINIUM.

Le nombre 331,261, admis d'abord pour l'équivalent du glucinium, avait été déduit de la composition du sel qu'on obtient en saturant de l'acide sulfurique étendu par de l'hydrate de glucine et qu'on avait d'abord pris pour le sulfate neutre de glucine : on dosait l'acide sulfurique de ce sulfate de glucine à l'état de sulfate de baryte, et l'on déduisait de là l'équivalent de la glucine, et, par suite, celui du glucinium.

Dans des expériences récentes, faites sous la direction de M. H. Rose par M. Awdejew, l'équivalent du glucinium a été déduit de l'analyse du chlorure de glucinium et de la composition de la glucine. On a trouvé que 10 grammes de chlorure de glucinium renferment 8,842 de chlore. Reste à savoir quelle formule il convient de donner à la glucine. Si on lui donne la formule GlO, et, par suite, au chlorure de glucinium la formule GlCl, l'équivalent du glucinium sera donné par la proportion

$$8{,}842 : 1{,}158 :: 443{,}2 : x;$$
$$\text{d'où } x = 58{,}04.$$

Si l'on suppose, au contraire, que la glucine possède une composition analogue à celle de l'alumine, c'est-à-dire si on lui donne la formule Gl^2O^3, l'équivalent de la glucine sera donné par la proportion

$$8{,}842 : 1{,}158 :: 1329{,}6 : 2x;$$
$$\text{d'où } x = 87{,}06.$$

La question est ici beaucoup plus difficile à décider que pour l'aluminium.

Pour ce dernier métal, l'isomorphisme nous servait de guide, tandis que pour le glucinium on n'a pu constater jusqu'ici l'isomorphisme d'aucun de ses composés avec un composé correspondant de l'aluminium, ni avec des composés correspondants formés par les oxydes RO ; aussi les chimistes ne sont-ils pas d'accord sur la formule de la glucine. Les uns donnent à cette base la formule GlO et la placent à côté de la magnésie ; d'autres lui donnent la formule Gl^2O^3 et placent le glucinium à côté de l'aluminium. Nous adopterons cette dernière opinion.

ÉQUIVALENT DU ZIRCONIUM.

Pour saturer 100 parties d'acide sulfurique, il faut employer 75,853 de zircone. Mais la formule du sulfate de zircone est $Zr^2O^3,3SO^3$; et comme l'équivalent de l'acide sulfurique est 500, celui de la zircone sera donné par la proportion

$$100 : 75{,}853 :: 3 \times 500 : x,$$
$$x = 1139{,}46.$$

On aura donc, pour l'équivalent du zirconium $\frac{1139{,}46 - 300}{2} = 419{,}73$.

ÉQUIVALENT DU THORIUM.

L'équivalent du thorium n'est connu qu'approximativement : les expériences ont donné à cet égard des résultats variables. Comme dans le sulfate double de thorium et de potassium, les deux bases se trouvent combinées avec la même quantité d'acide sulfurique, on a quelque raison (mais pas une certitude absolue) de croire que la thorine renferme 1 équivalent de métal et 1 équivalent d'oxygène. Le sulfate de thorine,

précipité de sa dissolution aqueuse par l'action de la chaleur et redissous dans l'eau froide, a donné 1,159 de sulfate de baryte et 0,6754 de thorine; de là l'équivalent = 748,493. Dans une seconde expérience, on obtint 1,832 de sulfate de baryte et 1,050 de thorine; de là l'équivalent = 735,713.

Le sulfate double de thorium et de potassium donna 0,156 d'acide sulfurique et 0,3435 de sulfate de potasse. Calculé d'après le rapport qui existe entre le poids du sulfate de potasse et celui de la thorine, l'équivalent est 740,6; tandis que, d'après le rapport de l'acide sulfurique à la thorine, il est 750,63.

La moyenne de toutes ces expériences est 743,86.

ÉQUIVALENTS DE L'YTTRIUM, DU TERBIUM ET DE L'ERBIUM.

Les équivalents de l'yttrium, du terbium et de l'erbium sont encore inconnus. L'équivalent commun à ces trois métaux, tel qu'il résulte de la composition des gadolinites d'Ytterby, a été évalué à 402,31.

ÉQUIVALENTS DU CÉRIUM, DU LANTHANE ET DU DIDYME.

Pour déterminer l'équivalent du cérium, M. Marignac a pesé exactement des poids à peu près équivalents de sulfate de cérium et de chlorure de baryum; il les a mêlés dans un flacon contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et il a déterminé ensuite, par l'addition de dissolutions titrées de ces mêmes sels, la petite quantité qu'il faut ajouter de l'un ou de l'autre pour rendre la précipitation complète : il a obtenu ainsi pour l'équivalent du sulfate de cérium 1190,8, ce qui donne le nombre 590,8 pour l'équivalent du cérium.

Ce nombre est un peu plus fort que celui qu'ont obtenu la plupart des chimistes qui se sont occupés de ce sujet.

M. Beringer avait obtenu le nombre 576,97, M. Rammelsberg 572,8, et M. Hermann 575.

M. Marignac, en employant, pour déterminer l'équivalent du lanthane, la méthode qu'il avait suivie pour fixer l'équivalent du cérium, a obtenu 1188,3 pour l'équivalent du sulfate de lanthane, et par suite 588,3 pour l'équivalent du lanthane.

Les déterminations antérieures à celle de M. Marignac présentaient de grandes variations :

M. Choubine avait obtenu.	451,88
M. Rammelsberg.	554,88
M. Mosander.	580
M. Hermann.	600

M. Marignac, en appliquant au didyme la méthode qui lui a servi à déterminer l'équivalent du cérium et celui du lanthane, a trouvé pour l'équivalent du didyme le nombre 620 qu'il considère seulement comme une limite supérieure.

ÉQUIVALENT DU MANGANÈSE.

L'équivalent du manganèse a été déterminé par Berzelius. Ce chimiste chauffait du protochlorure de manganèse jusqu'au point de fusion, dans un courant de gaz acide chlorhydrique, pour l'obtenir parfaitement anhydre. Il faisait dissoudre dans l'eau un poids connu de ce composé ; il précipitait la dissolution par l'azotate d'argent et déterminait le poids du chlorure d'argent. 4,20775 de protochlorure de manganèse ont donné 9,575 de chlorure d'argent, d'où l'équivalent 344,631.

Dans une autre expérience, 3,063 de protochlorure de manganèse ont donné 6,96912 de chlorure d'argent, ce qui donne 344,736 pour l'équivalent du manganèse.

La moyenne 344,684 peut être considérée comme représentant approximativement l'équivalent du manganèse.

ÉQUIVALENT DU FER.

MM. Svanberg et Norlin, en oxydant le fer par l'acide azotique, calcinant l'azotate et réduisant l'oxyde de fer (Fe^2O^3) par l'hydrogène, ont trouvé pour l'équivalent du fer le nombre 349,809, ou sensiblement 350.

Ce résultat a été confirmé par Berzelius.

L'oxyde de fer contient :

Fer.....	70,0
Oxygène.....	30,0
	100,0

$$30 : 70 :: 300 : 2Fe.$$

$$\frac{300 \times 70}{30} = 700, \text{ et } \frac{700}{2} = 350 = Fe.$$

M. Capitaine a déterminé l'équivalent du fer en oxydant un poids connu de ce métal par l'acide azotique et pesant le peroxyde ainsi obtenu, ou bien en dissolvant, sous une cloche placée sur la cuve à mercure, le fer dans l'acide sulfurique étendu, et mesurant l'hydrogène qui se dégage. Le fer dont il se servait était préparé en plongeant dans une dissolution de protochlorure de fer une lame de zinc soudée à une lame de cuivre bien décapée. C'est sur cette dernière que se dépose le fer. Il est arrivé à un nombre très-peu différent de 321.

Dans ces derniers temps, M. Maumené a déterminé l'équivalent du fer par la méthode suivante : Un poids connu de fer était dissous dans l'eau régale ; la liqueur était traitée par l'ammoniaque ; le précipité, recueilli sur un filtre, était lavé, puis séché à 110° ; enfin, on le chauffait au rouge dans un creuset de platine. Il est important, pour que cette méthode réussisse, que l'oxyde ne contienne plus de chlorhydrate d'ammoniaque. La moyenne de six expériences a donné à M. Maumené le nombre 350,01.

ÉQUIVALENT DU CHROME.

Berzelius a déterminé l'équivalent du chrôme en pesant le chromate de plomb obtenu en précipitant un poids connu d'azotate de plomb par le chromate de potasse.

M. Péligot a déduit cet équivalent de l'analyse de l'acétate de protoxyde de chrôme : $CrO,C^4H^3O^3,HO$.

Ce sel contient 25,2 de carbone et laisse, par la calcination au contact de l'air, 40,2 pour 100 de sesqui-oxyde de chrôme.

2 équivalents d'acétate de protoxyde de chrôme laissent, par leur calcination à l'air, 1 équivalent de sesqui-oxyde de chrôme Cr^2O^3.

La formule de l'acétate de chrôme montre que 2 équivalents de ce sel contiennent 8 équivalents de carbone ou 600.

On peut obtenir l'équivalent du chrôme en déterminant le rapport qui existe entre le poids du carbone contenu dans l'acétate de chrôme et la quantité de sesqui-oxyde de chrôme qu'un poids connu de ce sel laisse par la calcination.

On pose donc la proportion suivante :

$$25,2 : 40,2 :: 600 : x.$$
$$x = 957,13.$$

Le nombre 957,13 représente 1 équivalent de sesqui-oxyde de chrôme Cr^2O^3. En retranchant de 957,13 trois équivalents d'oxygène = 300, le reste 657,13 exprime deux équivalents de chrôme; donc l'équivalent du chrôme $= \frac{657,13}{2} = 328,5$.

M. Berlin a déterminé l'équivalent du chrôme par l'analyse du chromate d'argent. Il décomposait ce sel par l'acide chlorhydrique et l'alcool; il recueillait le chlorure d'argent et le pesait ; la liqueur était précipitée par l'ammoniaque, puis évaporée à siccité ; le résidu, bien lavé, donnait de l'oxyde de chrôme pur. L'équivalent du chrôme ainsi obtenu est égal à 328,39.

M. Jacquelain, en étudiant le chlorure de chrôme violet, a été conduit, par l'analyse de ce composé, à admettre pour l'équivalent du chrôme le nombre 313, différent de celui que Berzelius et M. Péligot ont déduit de leurs travaux.

ÉQUIVALENT DU NICKEL.

Rothoff a trouvé que 188 parties d'oxyde de nickel transformées en chlorure neutre donnent, avec l'azotate d'argent, 718,2 parties de chlorure d'argent. On peut déduire de là l'équivalent de l'oxyde de nickel au moyen de la proportion suivante :

$$718,2 : 188 :: 1792,21 : x.$$
$$x = 469,755.$$

Et, par suite, la formule de l'oxyde de nickel étant NiO, l'équivalent du nickel sera

$$469{,}755 - 100 = 369{,}755.$$

M. Schneider, par l'analyse de l'oxalate de nickel, a trouvé 362,8.

ÉQUIVALENT DU COBALT.

Rothoff a trouvé que 269,2 parties d'oxyde de cobalt transformées en chlorure neutre et précipitées par l'azotate d'argent donnent 1029,9 parties de chlorure d'argent. On déduit de là l'équivalent de l'oxyde de cobalt par la proportion suivante :

$$1029{,}9 : 269{,}2 :: 1792{,}21 : x.$$
$$x = 468{,}991.$$

Mais l'oxyde de cobalt étant CbO, l'équivalent du cobalt sera 368,991.

M. Schneider a obtenu le nombre 375,04 en analysant l'oxalate de cobalt.

ÉQUIVALENT DU ZINC.

Nous adopterons pour l'équivalent de ce métal le nombre 406,50, déduit par M. Erdmann de la synthèse de l'oxyde de zinc. Ce nombre s'accorde exactement avec l'équivalent que l'on a calculé d'une autre manière, en pesant l'oxyde de zinc résultant de la décomposition du lactate de zinc, sel facile à obtenir pur et anhydre (Pelouze).

Le lactate de zinc desséché à 150° a pour formule $ZnO,C^6H^5O^5$. Il laisse par la calcination au contact de l'air, dans un creuset de porcelaine, un résidu d'oxyde pur égal à 33,34 pour 100 de son poids.

Ces 33,34 parties d'oxyde de zinc étaient donc unies à une quantité d'acide lactique égale à 66,66 parties qui ont été éliminées entièrement par la calcination. Comme on sait que l'oxyde de zinc ZnO est uni, dans le lactate, à 1 équivalent d'acide lactique $C^6H^5O^5 = 1012{,}50$, on peut établir la proportion suivante :

$$66{,}66 : 33{,}34 :: 1012{,}50 : x.$$
$$x = 506{,}40.$$

Ce dernier nombre 506,40 représente l'équivalent de l'oxyde de zinc ZnO; si l'on en retranche l'équivalent d'oxygène, le reste, 406,40, donne le poids de l'équivalent du zinc.

M. Favre a déduit le nombre 412,63 de l'analyse de l'oxalate de zinc préparé en précipitant le sulfate de zinc par l'acide oxalique. Il a contrôlé ce résultat en dosant à l'état d'eau l'hydrogène produit par un poids connu de zinc pur en présence de l'acide sulfurique. Cette seconde série d'expériences lui a donné pour moyenne 412,16. Au lieu de la moyenne 412,394 des deux séries, M. Favre a adopté le nombre 412,50, multiple de l'équivalent de l'hydrogène.

M. Jacquelain a déterminé l'équivalent du zinc en décomposant le sulfate et l'azotate de zinc par la chaleur ; il a adopté le nombre 414.

ÉQUIVALENT DU CADMIUM.

L'oxyde de cadmium renferme, d'après Stromeyer, 100 parties de métal et 14,352 d'oxygène.

L'équivalent du cadmium peut donc être déduit de la proportion suivante :

$$14{,}352 : 100 :: 100 : x.$$
$$x = 696{,}767.$$

ÉQUIVALENT DE L'ÉTAIN.

D'après Berzelius, 100 parties d'étain oxydé par l'acide azotique ont donné 127,2 d'acide stannique calciné. L'équivalent de l'étain se déduit alors de la proportion suivante :

$$27{,}2 : 100 :: 200 : x.$$
$$x = 735{,}294.$$

Suivant M. Mulder, 100 parties d'étain parfaitement pur, réduit de diverses manières de son oxyde, ont donné 127,56 d'acide stannique. L'équivalent de l'étain est alors donné par la proportion suivante :

$$27{,}56 : 100 :: 200 : x ;$$
$$\text{d'où } x = 725{,}7.$$

ÉQUIVALENT DU TITANE.

M. Henri Rose avait primitivement obtenu, pour l'équivalent du titane, des nombres qui variaient entre 380 et 450. Ce chimiste employait, pour cette détermination, le sulfure de titane ; mais il reconnut ensuite qu'il est extrêmement difficile de se procurer du sulfure exempt d'acide titanique.

Dans ses dernières recherches sur ce sujet, M. Rose se servit du chlorure, qu'il décomposait par l'eau ; il précipitait par l'ammoniaque l'acide titanique provenant de cette décomposition, et traitait ensuite par l'azotate d'argent la liqueur filtrée, pour en retirer le chlore à l'état de chlorure d'argent. Cette méthode lui donna, pour l'équivalent du titane, le nombre 303,686.

M. I. Pierre a repris l'analyse du chlorure de titane et a employé, pour doser le chlore, une dissolution titrée d'azotate d'argent ; il a observé que le chlorure de titane exposé à l'air se décomposait sensiblement, sous l'influence de l'humidité de l'atmosphère, en oxyde de titane et en acide chlorhydrique et donnait un équivalent de plus en plus faible : il a obtenu, pour l'équivalent du titane, le nombre 314,69.

M. Dumas avait déduit de la densité de vapeur du chlorure de titane le nombre 353,554 pour l'équivalent de ce métal.

M. Demoly a constaté la présence du silicium dans le titane employé à la préparation du chlorure de titane, et a pensé que la présence du chlorure de silicium dans le chlorure de titane qui a servi à la détermination de l'équivalent du titane pouvait expliquer la divergence qui existe entre les résultats fournis par l'analyse directe et celui de M. Dumas ; il a purifié le chlorure de titane en y faisant passer un courant d'ammoniaque sèche et décomposant par la chaleur la combinaison de chlorure de titane et d'ammoniaque ainsi formée. Il a obtenu ainsi du titane métallique qu'il a fait passer à l'état de chlorure par un courant de chlore bien sec.

Le chlorure de titane, ainsi obtenu et rectifié sur le mercure et le potassium, a donné en moyenne à l'analyse :

Chlore.....	72,02
Titane.....	27,98
	100,00

Ce qui donne, pour l'équivalent du titane, le nombre 350.

ÉQUIVALENT DU PLOMB.

L'oxyde de plomb a été analysé par Berzelius en réduisant cet oxyde par l'hydrogène. D'après la moyenne de quatre expériences faites sur un oxyde d'une pureté parfaite, 100 parties de plomb se combinent avec 7,725 d'oxygène pour produire le protoxyde PbO. On a donc pu déduire l'équivalent du plomb de la proportion suivante :

$$7{,}725 : 100 :: 100 : x.$$
$$x = 1294{,}495.$$

Berzelius est arrivé au même résultat en déterminant la quantité de sulfate de plomb produite par un poids connu de plomb.

100 parties de plomb donnent 146,35 de sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb ayant pour formule PbO,SO^3, et contenant 46,35 d'oxygène et d'acide sulfurique unis à 100 de métal, on établit la proportion suivante, qui donne l'équivalent du plomb :

		Plomb.			
46,35	:	100	::	600	: x
Oxygène et acide sulfurique.				1 éq. de soufre = 200 et 4 éq. d'oxyg. = 400.	

$$x = 1294{,}49.$$

L'équivalent du plomb est donc 1294,5, soit qu'on le déduise directement de la composition de l'oxyde PbO, soit qu'on le calcule d'après le sulfate de plomb fourni par un poids donné de métal, et en admettant que l'équivalent du soufre soit connu et égal à 200.

M. Marignac, en se servant d'une méthode déjà employée par Berzelius, méthode qui consiste à transformer le chlorure de plomb en chlo-

rure d'argent, est arrivé à des résultats qui n'ont fait que confirmer ceux du chimiste suédois.

ÉQUIVALENT DU BISMUTH.

L'équivalent du bismuth a été déterminé par Logerhjelm en oxydant un poids connu de ce métal par l'acide azotique ; 10 grammes de bismuth ont ainsi donné 11,1275 d'oxyde de bismuth : les 10 grammes de bismuth ont donc absorbé $1^{gr},1275$ d'oxygène.

L'oxyde de bismuth ayant pour formule Bi^2O^3, l'équivalent de bismuth sera donné par la proportion suivante :

$$1{,}1275 : 10 :: 300 : 2x;$$
$$\text{d'où } 2x = 2660{,}574,$$
$$\text{et } x = 1330{,}377.$$

ÉQUIVALENT DE L'ANTIMOINE.

Dans les trois oxydes d'antimoine, les quantités d'oxygène sont comme 3, 4, 5 ; et comme l'antimoine est isomorphe avec l'arsenic, il s'ensuit qu'à ce nombre d'équivalents s'unissent 2 équivalents d'antimoine ; de sorte que l'oxyde intermédiaire peut être regardé comme formé de 1 équivalent d'antimoine et de 2 équivalents d'oxygène. Si l'on oxyde 100 parties d'antimoine en les traitant par l'acide azotique pur, et qu'après avoir distillé l'acide on calcine doucement le produit jusqu'à ce qu'il devienne blanc par le refroidissement, on trouve qu'il pèse 124,8 et qu'il constitue la combinaison SbO^2. D'après cela, l'équivalent de l'antimoine est 806,452.

Plusieurs chimistes doublent l'équivalent de l'antimoine. Il en résulte une analogie parfaite entre les formules des composés de ce corps et celles des composés de l'arsenic, du phosphore et de l'azote. Il en est de même pour les équivalents du bismuth et de l'or.

D'après les déterminations les plus récentes, l'équivalent du bismuth serait 1330, celui de l'or 1227,19 et celui de l'antimoine 1503,80. Ce dernier nombre a été obtenu par M. Schneider en analysant le sulfate d'antimoine naturel. En doublant les deux premiers équivalents, ils deviennent, celui de l'or, 2454,38 et celui du bismuth 2660.

On remarquera que l'équivalent de l'antimoine, tel que l'a trouvé M. Schneider, ne s'éloigne que fort peu de la somme des équivalents de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, et qu'on obtient un nombre assez rapproché de l'équivalent du bismuth en doublant la différence des équivalents de l'antimoine et de l'azote. En effet, la somme des trois premiers nombres est 1500, et la double différence des deux derniers est 2651,60.

Il ne sera pas sans intérêt d'observer encore les analogies suivantes qui existent entre ces différents corps : L'équivalent du phosphore, tel qu'il a été trouvé récemment par M. Schrœtter, est égal à la somme des

équivalents des deux composés hypothétiques AzH (1 équivalent d'azote et 1 d'hydrogène) et AzH^2 (1 équivalent d'azote et 2 d'hydrogène); celui de l'arsenic est égal à 5AzH; celui de l'antimoine est très-approché de 8AzH; ceux de l'or et du bismuth s'éloignent bien peu, le premier de AzH^2,12AzH, et le second de $2AzH^2$,12AzH.

ÉQUIVALENT DU CUIVRE.

Cet équivalent peut être obtenu, soit en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, soit en dissolvant le cuivre pur dans l'acide azotique, en calcinant ce sel et en pesant l'oxyde qui résulte de cette calcination. On a trouvé ainsi que l'oxyde de cuivre (CuO) est formé de 79,82 de métal et de 20,18 d'oxygène.

$$79{,}82 : 20{,}18 :: x : 100.$$
$$x = 395{,}54.$$

L'équivalent du cuivre est donc 395,54 (Berzelius).

MM. Erdmann et Marchand ont repris la question dans le but de vérifier les résultats de Berzelius.

Ils dissolvaient dans l'acide azotique du cuivre obtenu par précipitation au moyen d'un courant électrique; l'oxyde de cuivre résultant de la calcination de cet azotate était parfaitement desséché, puis réduit par l'hydrogène. Le cuivre était alors pesé, et, comme on avait d'abord pesé l'oxyde, on avait ainsi la composition de l'oxyde de cuivre.

Il est important de ne pas calciner l'oxyde de cuivre à une température trop élevée, parce qu'il perd alors une partie de son oxygène.

Le cuivre réduit par l'hydrogène pouvant condenser une certaine quantité de ce gaz, MM. Erdmann et Marchand ont fait passer sur ce cuivre chauffé un courant d'oxygène et ont recueilli l'eau qui se produisait dans cette circonstance. Ils ont constaté ainsi que la quantité d'hydrogène condensée par le cuivre était assez petite pour être négligée.

L'équivalent du cuivre fixé par ces expériences est 396,6.

ÉQUIVALENT DE L'URANIUM.

On considérait autrefois l'urane comme un métal, et l'on admettait pour l'équivalent de ce métal le nombre 2711,358; mais M. Péligot découvrit que l'urane est le protoxyde d'un métal particulier auquel il donne le nom d'*uranium*, et que ce protoxyde est décomposé par le chlore en présence du charbon. Guidé par des considérations analytiques, il admit que le chlorure d'uranium contient en moyenne :

Chlore.....	37,1
Uranium.....	62,9
	100,0

D'où l'on déduit pour l'équivalent de l'uranium le nombre 750,0.

M. Rammelsberg fit des expériences nombreuses et n'atteignit jamais un chiffre aussi élevé. M. Ebelmen employa, pour déterminer l'équivalent de l'uranium, l'oxalate d'urane. Ce sel, analysé par les procédés ordinaires de l'analyse organique, a donné en moyenne :

Acide oxalique...	18,73
Oxyde d'urane...	76,29
Eau	4,96

Ce sel fut desséché dans un petit ballon de platine de 60 à 70 centimètres cubes de capacité, qui était placé dans un bain d'eau salée en ébullition, et auquel était adapté un bouchon percé de deux trous pour donner passage à deux tubes qui servaient à faire passer un courant d'air sec dans l'appareil.

L'oxalate d'urane fut ensuite décomposé par la calcination dans du gaz hydrogène sec, et le résidu refroidi dans le gaz hydrogène fut pesé après qu'on eut remplacé l'hydrogène par de l'air. Puis on l'oxyda à la chaleur rouge dans l'air qu'on y faisait arriver, et on le pesa de nouveau. On détermina les densités suivantes :

Densité de l'urane.....	10,15
— de l'oxyde vert (oxalate décomposé au contact de l'air)..	7,31
— de l'oxalate d'urane.....	2,98

Enfin les poids furent ramenés au vide : six expériences ont donné, en moyenne, 1685,75 pour l'équivalent de l'urane, et, par suite, 742,875 pour l'équivalent de l'uranium.

M. Wertheim, par l'analyse de l'acétate double d'urane et de soude, a trouvé 746,36.

M. Péligot a repris récemment la détermination de l'équivalent de l'urane et a exécuté, dans ce but, deux séries d'analyses, l'une sur l'oxalate d'urane, l'autre sur l'acétate : il déterminait dans ces analyses le rapport qui existe entre le poids du carbone de l'acétate ou de l'oxalate (ce carbone étant dosé à l'état d'acide carbonique) et le poids du métal dosé à l'état d'oxyde vert d'uranium.

Connaissant le poids de l'acide carbonique et le poids de l'oxyde vert d'uranium donnés par une expérience, on déduit l'équivalent de l'oxyde vert d'uranium de la proportion suivante :

$$N : 550 :: N' : x.$$

N représentant le poids de l'acide carbonique fourni par l'expérience,

N′ celui de l'oxyde vert d'uranium,

x l'équivalent de cet oxyde,

550 représente le poids de l'acide carbonique fourni par la combustion de 1 équivalent d'acide oxalique.

L'équivalent de l'oxyde vert d'uranium (U^3O^4 ou $U^3O^{2\frac{2}{3}}$) étant connu, on en déduit celui de l'uranium en soustrayant 266,6 de cet équivalent

et prenant la moitié du nombre qui reste, ce nombre représentant le double équivalent de l'uranium.

M. Péligot a obtenu ainsi, comme moyenne de six expériences, le nombre 750,00.

ÉQUIVALENT DU TUNGSTÈNE.

L'équivalent du tungstène (en allemand *Wolfram*), a été déduit de la composition de l'acide tungstique qui a pour formule WO^3.

899 parties d'acide tungstique fortement calciné dans du gaz hydrogène pur ont donné 716 parties de tungstène : l'équivalent du tungstène peut donc être obtenu par la proportion suivante :

$$183 : 716 :: 300 : x.$$
$$x = 1173,77.$$

D'un autre côté, 676 parties de métal ont donné, par la combustion, 846 parties d'acide tungstique : l'équivalent du tungstène est alors donné par la proportion

$$170 : 676 :: 300 : x.$$
$$x = 1192,94.$$

M. Schneider a déterminé l'équivalent du tungstène en suivant la même méthode; seulement il a opéré avec de l'acide tungstique parfaitement pur. L'acide tungstique brut contient toujours des oxydes de fer et de manganèse dont il est bien difficile de le débarrasser. M. Schneider étant parvenu à se procurer, par un procédé à lui, cet acide à l'état de pureté parfaite, s'en est servi pour déterminer l'équivalent du tungstène, en le réduisant par le gaz hydrogène. Il a trouvé ainsi pour cet équivalent le nombre 1150,78.

ÉQUIVALENT DU MOLYBDÈNE.

Dans les molybdates neutres, l'oxygène de l'acide est le triple de l'oxygène de la base : l'acide molybdique renferme donc 3 équivalents d'oxygène. Pour déterminer l'équivalent du molybdène, on précipite une dissolution de 100 parties d'azote de plomb anhydre par une dissolution de molybdate neutre d'ammoniaque : on obtient ainsi 110p,68 de molybdate de plomb. L'équivalent de l'azotate de plomb étant 2069,50, celui du molybdate de plomb sera donné par la proportion

$$100 : 110,68 :: 2069,50 : x.$$
$$x = 2290,75.$$

En retranchant l'équivalent du plomb $= 1294,50$ et 4 équivalents d'oxygène $= 400$, il reste pour l'équivalent du molybdène 596,25.

MM. Svanberg et Struve ont expérimenté une foule de méthodes pour déterminer l'équivalent du molybdène ; les nombres les plus concordants ont été obtenus en réduisant l'acide molybdique par l'hydrogène, et en décomposant les carbonates alcalins par l'acide molybdique : la

moyenne de ces nombres donne 588,966 pour l'équivalent du molybdène. On est arrivé au même résultat en oxydant une quantité connue de sulfure de molybdène artificiel purifié et dosant l'acide molybdique formé. Mais les auteurs ont adopté pour l'équivalent du soufre 201,75; tandis que, si l'on prend cet équivalent égal à 200, on arrive pour l'équivalent du molybdène au nombre 575,829.

ÉQUIVALENT DU VANADIUM.

L'équivalent du vanadium n'a pu être déterminé que par des moyens indirects. 100 parties d'acide vanadique, calcinées dans le gaz hydrogène, ont perdu 20,927. Mais il reste du sous-oxyde noir qu'on ne peut réduire ni par le gaz hydrogène, ni par le charbon. Pour déterminer la quantité d'oxygène qu'il contient, on le chauffe dans un courant de chlore bien desséché : il se produit du chlorure de vanadium qui passe à la distillation en laissant de l'acide vanadique, dont le poids est exactement le tiers du poids de l'acide employé; il suit de là qu'un tiers de l'oxygène de l'acide est resté dans le sous-oxyde, et que l'oxygène du sous-oxyde est à celui de l'acide comme 1 : 3. L'analyse a fait connaître que, dans les vanadates, l'acide contient trois fois l'oxygène de la base; il renferme donc 3 équivalents d'oxygène. Dans l'oxyde intermédiaire entre l'acide et le sous-oxyde, l'oxygène peut, de même que dans les composés oxygénés du soufre, être à celui de l'acide comme 2 : 3, ou comme 1,5 : 3, de même que dans les composés oxygénés du chrôme. L'analyse du sulfate de vanadium et la réduction de l'oxyde en sous-oxyde, à l'aide du gaz hydrogène, montrent que l'oxygène de l'oxyde est à celui de l'acide comme 2 : 3. Les formules des oxydes de vanadium présentent donc quelque incertitude. Cependant, comme le degré d'oxydation intermédiaire a, de même que les acides sulfureux et tellureux, les caractères nets d'un oxyde électro-négatif, et qu'il forme des sels particuliers avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, on a quelque raison d'y supposer 1 équivalent de radical et 2 équivalents d'oxygène. Dans ce cas, l'équivalent du vanadium (calculé d'après l'expérience qui consiste à réduire l'acide en sous-oxyde au moyen de l'hydrogène) est 855,84.

ÉQUIVALENT DU TANTALE.

Le tantale forme deux oxydes dont les quantités d'oxygène sont dans le rapport de 2 à 3. Il a été impossible d'établir directement les formules de ces deux oxydes. En saturant l'acide tantalique par de l'eau de baryte, on obtient, sur 100 parties d'acide, un peu moins de 40 parties de baryte, dont l'oxygène 4,2 devrait être un multiple, par 2 ou par 3, de l'oxygène de l'acide tantalique. Pour s'assurer du vrai nombre, on changea 99,75 de sulfure de tantale en chlorure, en le chauffant dans un courant de chlore. Le chlorure de tantale, traité par l'eau, donna 89,35

d'acide tantalique. La différence entre les deux poids est 10,4. Or la différence entre le poids de 1 équivalent de soufre et de 1 équivalent d'oxygène est 10,075, d'où il est facile de trouver, par le calcul, que 89p,35 d'acide tantalique contiennent 11,433 d'oxygène. Ce poids est à peu près le triple de l'oxygène de la baryte, d'où il résulte que l'acide renferme 3 équivalents d'oxygène. L'analyse du fluorure double de tantale et de potassium donne 23,77 parties de potasse et 56,3 parties d'acide tantalique où l'oxygène est comme 1 : 1,5 ou comme 2 : 3, rapport qui existe ordinairement dans les sels doubles de potasse. On peut donc regarder comme démontré que l'acide tantalique renferme 3 équivalents d'oxygène. En partant ensuite de la donnée fournie par la conversion du sulfure de tantale en acide tantalique, savoir, que 89,35 parties d'acide tantalique renferment 18p, 3226 d'oxygène qui correspondent à 3 équivalents, on a pour l'équivalent du tantale le nombre 2296,73 ; mais ce nombre est tellement supérieur à l'équivalent le plus élevé des autres corps simples, par exemple des métaux pesants, comme l'or et le platine, qu'on est porté à le considérer comme le double de l'équivalent, et à supposer ainsi dans l'acide tantalique 2 équivalents de tantale pour 3 équivalents d'oxygène, ce qui diminue de moitié l'équivalent, qui devient alors 1148,365.

Dans d'autres expériences, M. Hermann avait d'abord obtenu le nombre 1531,71 ; l'équivalent du chlore ayant été modifié, il a réduit ce nombre à 1331,15.

ÉQUIVALENT DE L'ILMÉNIUM.

L'équivalent de l'ilménium a été déterminé par M. Hermann, en suivant deux procédés différents : par la décomposition du chlorure d'ilménium au moyen de l'azotate d'argent, et par la décomposition de l'ilménate de soude. Il a ainsi obtenu trois nombres, dont la moyenne est 786,59.

ÉQUIVALENTS DU NIOBIUM ET DU PÉLOPIUM.

Ces équivalents n'ont pas encore été déterminés avec exactitude.

M. Hermann a obtenu le nombre 1251,53 pour l'équivalent du niobium, en analysant le niobate de soude ; mais il n'était pas certain de la pureté de ce sel.

ÉQUIVALENT DU MERCURE.

La moyenne de cinq analyses de l'oxyde de mercure HgO a donné à MM. Erdmann et Marchand :

92,596 de mercure ;
7,404 d'oxygène.

100,000 d'oxyde de mercure.

De là l'équivalent du mercure = 1250,6.

M. Millon, de son côté, a trouvé pour l'équivalent du mercure le nombre 1250. Nous adopterons ce dernier nombre.

ÉQUIVALENT DE L'OR.

L'or a deux degrés d'oxydation dans lesquels les quantités d'oxygène sont comme les nombres 1 et 3. On représente le protoxyde d'or par la formule Au^2O, et l'acide aurique par Au^2O^3.

L'équivalent de l'or n'a pas été déduit de l'analyse de ses oxydes, parce que ces corps ne cristallisent pas et qu'il est difficile de les obtenir purs.

Berzelius a fixé l'équivalent de l'or en appréciant la quantité de mercure nécessaire pour précipiter l'or du perchlorure d'or.

Cette décomposition est exprimée par l'équation suivante :

$$Au^2Cl^3 + 3Hg = 2Au + 3HgCl.$$

On a trouvé ainsi que 142,9 de mercure précipitent 93,55 parties d'or.

On déduit l'équivalent de l'or de la proportion suivante :

$$142,9 : 93,55 :: 3Hg \text{ ou } 3750 : x.$$

$$x = 2454,9.$$

Ce nombre 2454,9 représentant 2 équivalents d'or, l'équivalent de l'or est $\frac{2454,9}{2} = 1227,45$.

Berzelius avait représenté l'équivalent de l'or par 1243,013, parce qu'il supposait que l'équivalent du mercure était 1265,823; mais ce dernier nombre ayant été remplacé récemment par 1250, l'équivalent de l'or est devenu 1227,75.

En réduisant par l'hydrogène le chlorure double d'or et de potassium, Berzelius obtint plus tard le nombre 1229,165.

ÉQUIVALENT DU PLATINE.

L'équivalent du platine a été déduit du chlorure double de platine et de potassium, $KCl,PtCl^2$.

6gr,981 de ce sel, réduits par le gaz hydrogène, ont laissé 4,957 d'un mélange de platine et de chlorure de potassium, que l'eau sépare en 2,135 de chlorure de potassium et en 2,822 de platine.

L'équivalent du platine est donné par la proportion suivante :

$$2,135 : 2,822 :: 932,14 : x.$$

$$x = 1232,08.$$

ÉQUIVALENT DE L'OSMIUM.

Pour déterminer l'équivalent de l'osmium, on s'est servi du chlorure double d'osmium et de potassium, qui a pour formule $KCl,OsCl^2$. 1gr,3165 de ce sel double, réduits par le gaz hydrogène, ont laissé 0,936

d'un mélange d'osmium métallique et de chlorure de potassium; traité par l'eau, ce mélange donne 0,401 de chlorure de potassium et 0,535 d'osmium.

L'équivalent de l'osmium sera donné par la proportion suivante :

$$0{,}401 : 0{,}535 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1242{,}624.$$

ÉQUIVALENT DE L'IRIDIUM.

L'équivalent de l'iridium, déduit de l'analyse du chlorure double d'iridium et de potassium, est le même que celui du platine, c'est-à-dire 1232,08.

ÉQUIVALENT DU RHODIUM.

L'équivalent du rhodium a été déduit de l'analyse du chlorure double de potassium et de rhodium KCl,Rh^2Cl^3. Ce sel supporte sans altération une température à laquelle il peut être obtenu anhydre. $3^{gr},146$ de chlorure double, réduits par le gaz hydrogène, ont perdu 0,930 de chlore et ont donné 1,304 de chlorure de potassium et 0,912 de rhodium.

L'équivalent du rhodium est donné par la proportion suivante :

$$0{,}930 : 0{,}912 :: 3 \times 443{,}20 : 2x.$$
$$x = 651{,}93.$$

On peut encore le déduire de la proportion suivante :

$$1{,}304 : 0{,}912 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 651{,}924.$$

ÉQUIVALENT DU PALLADIUM.

L'équivalent du palladium a été tiré de l'analyse du chlorure double de palladium et de potassium $KCl,PdCl.2^{gr}$, 606 de ce sel, réduits par le gaz hydrogène, ont donné comme résidu 2,043 d'un mélange de chlorure de potassium et de palladium qui se décompose, dans l'eau, en 1,192 de chlorure de potassium et 0,851 de palladium.

L'équivalent du chlorure de potassium étant $932{,}13 = 443{,}20 + 488{,}93$, celui du palladium est donné par la proportion suivante :

$$1{,}192 : 0{,}851 :: 932{,}13 : x.$$
$$x = 665{,}472.$$

ÉQUIVALENT DU RUTHÉNIUM.

L'équivalent du ruthénium a été déterminé par M. Claus, qui l'a déduit de l'analyse du chlorure double de ruthénium et de potassium.

Les résultats ainsi obtenus présentent une concordance remarquable avec ceux que le chlorure double de rhodium et de potassium a donnés à Berzelius. Ces rapprochements entre le rhodium et le ruthénium

deviennent encore plus manifestes par la comparaison des oxydes de ruthénium avec ceux de rhodium.

M. Claus a réduit par un courant d'hydrogène un oxyde de ruthénium, qu'il a obtenu en calcinant dans une atmosphère d'acide carbonique un mélange de protochlorure de ruthénium et de carbonate de potasse.

Cet oxyde contenait 86,6 pour 100 de ruthénium métallique. Or, le protoxyde de rhodium contient également 86,6 pour 100 de rhodium.

M. Claus a trouvé aussi un oxyde de ruthénium correspondant au sesqui-oxyde de rhodium, et qui contient comme ce dernier 75,09 de métal pour 100.

On peut donc considérer le ruthénium comme isomorphe avec le rhodium et lui assigner le même équivalent.

HYPOTHÈSE DE PROUT SUR LES ÉQUIVALENTS CONSIDÉRÉS COMME DES MULTIPLES DE L'ÉQUIVALENT DE L'HYDROGÈNE.

Le plus léger de tous les équivalents est celui de l'hydrogène : il est représenté par 12,50, l'équivalent de l'oxygène étant 100.

Le docteur Prout, chimiste anglais, annonça le premier que l'équivalent de l'hydrogène était contenu un nombre entier de fois dans les équivalents des autres corps simples.

Pour faire accorder les nombres proportionnels de la plupart des corps simples avec cette hypothèse, Prout corrigeait, d'une manière arbitraire, la plupart des analyses qui avaient servi à déterminer ces nombres.

On trouve, dans les tables publiées en 1819 par Berzelius, les nombres proportionnels suivants :

Oxygène	= 100,00
Hydrogène	= 12,43
Carbone	= 75,25
Soufre	= 201,16
Arsenic	= 940,77

En divisant ces divers nombres par l'équivalent de l'hydrogène, tel qu'on l'admettait alors, on obtient les quotients suivants :

$$\text{Oxygène} \ldots\ldots = \frac{100}{12,43} = 8,04$$

$$\text{Carbone} \ldots\ldots = \frac{75,25}{12,43} = 6,05$$

$$\text{Soufre} \ldots\ldots = \frac{201,16}{12,43} = 16,18$$

$$\text{Arsenic} \ldots\ldots = \frac{940,77}{12,43} = 75,67$$

Les quotients 8,04 et 6,05 se rapprochent assez des nombres entiers pour qu'on puisse admettre que l'équivalent de l'oxygène est 8 et celui du carbone 6, celui de l'hydrogène étant exprimé par l'unité. Pour le

soufre, dont le quotient est 16,18, tandis qu'il devrait être 16, la différence est plus considérable, et pour l'arsenic, le quotient 75,67 se rapproche plus de 76 que de 75.

On ne pouvait donc pas admettre l'hypothèse de Prout sans avoir recours à de nouvelles vérifications des nombres proportionnels.

Il y a peu d'années, les travaux de M. Dumas sur la composition de l'acide carbonique et sur celle de l'eau ramenèrent l'attention des chimistes sur les idées de Prout.

On sait que, d'après M. Dumas, l'oxygène étant représenté par 100, l'équivalent de l'hydrogène est exactement 12,50, celui du carbone 75, celui de l'azote 175, et celui du calcium 250.

Tous ces nombres proportionnels sont des multiples par des nombres entiers de celui de l'hydrogène :

$$12{,}5 \times 8 = 100{,}0$$
$$12{,}5 \times 6 = 75{,}0$$
$$12{,}5 \times 14 = 175{,}0$$
$$12{,}5 \times 20 = 250{,}0$$

En d'autres termes, l'équivalent de l'hydrogène étant 1,

celui de l'oxygène est 8;
celui du carbone. 6;
celui de l'azote. 14;
celui du calcium. . . . . 20.

Quelques nouvelles déterminations, telles que :

celle du soufre. . . . = 200,0 au lieu de 201,16;
celle de l'arsenic. . . = 937,5 au lieu de 940,17;
celle du phosphore. . = 400,0 au lieu de 396,00;
celle du fer . . . . = 350,0 au lieu de 337,00,

sont venues donner un nouvel appui à l'hypothèse de Prout.

Les équivalents des corps suivants sont donc des multiples exacts de l'équivalent de l'hydrogène :

Hydrogène.....	= 1
Oxygène.....	= 8
Carbone.....	= 6
Azote.....	= 14
Calcium.....	= 20
Soufre	= 16
Arsenic.....	= 75
Phosphore.....	= 32
Fer.....	= 18

Il est difficile de décider si l'hypothèse de Prout est applicable aux autres corps simples dont les équivalents sont très-lourds. En effet, lorsqu'un nombre est très-faible, il est toujours contenu un nombre entier de fois dans un nombre considérable, sauf une petite fraction. La plupart des équivalents sont très-pesants relativement à l'équivalent de l'hydrogène, et ce qui a été dit pour un nombre très-faible est applicable

à l'équivalent de l'hydrogène comparé aux équivalents de l'or, de l'argent, du plomb, du mercure, etc.

Pour comprendre combien il est difficile d'apprécier l'exactitude de l'hypothèse de Prout lorsqu'il s'agit des équivalents très-lourds, comme ceux de la plupart des métaux, nous prendrons comme exemple les analyses qui ont servi à la détermination de l'équivalent du plomb. On a trouvé que l'oxyde de plomb est formé de 7,17 d'oxygène et de 92,83 de métal. On établit, pour avoir l'équivalent du plomb, la proportion

$$7{,}17 : 92{,}83 :: 100 : x.$$

$$x = 1294{,}5.$$

Dans 10 grammes d'oxyde de plomb, il y a donc $0^{gr}{,}717$ d'oxygène. Supposons une erreur de 3 milligrammes dans une analyse faite sur 10 grammes ; on aura trouvé dans 10 grammes d'oxyde de plomb 0,714 d'oxygène au lieu de 0,717.

Pour avoir l'équivalent du plomb, on posera la proportion suivante :

$$7{,}14 : 92{,}86 :: 100 : x.$$

$$x = 1300{,}5.$$

Ainsi, une erreur de 0,0003 dans l'analyse de l'oxyde de plomb donne une différence de 1294,5 à 1300,5, c'est-à-dire une erreur de 6 unités dans l'équivalent du plomb.

Cette différence représente sensiblement la moitié de l'équivalent de l'hydrogène ; il est donc impossible de décider, dans ce cas, si l'équivalent du plomb est un multiple par un nombre entier de celui de l'hydrogène.

Une erreur qui n'affecte pas les millièmes peut, comme on le voit, augmenter ou diminuer l'équivalent d'un corps d'un nombre égal au poids même de l'équivalent de l'hydrogène.

Ce que nous venons de dire pour le plomb est applicable à d'autres métaux ayant un équivalent très-lourd, comme le mercure, bien que le nombre 1250 (équivalent du mercure) soit un multiple de 12,50.

Dans l'état actuel de la science, l'équivalent du chlore ne peut pas être considéré comme un multiple de l'hydrogène. En effet, l'expérience a donné à plusieurs chimistes un nombre très-rapproché de 443. Pour que le chlore fût un multiple de l'hydrogène, il faudrait que son équivalent fût représenté par 437,5 ou 450. Divisés par 12,5, les trois nombres précédents donnent les quotients 35,44, 35 et 36.

Le chlorate de potasse KO,ClO^5 et le perchlorate KO,ClO^7 laissent par calcination un résidu de chlorure de potassium dont l'équivalent, dans l'hypothèse de Prout, devrait être un multiple de l'hydrogène ; mais il n'en est pas ainsi. Cet équivalent 932,14, divisé par 12,5, donne pour quotient 74,57.

Pour que l'équivalent du chlorure de potassium fût un multiple exact de l'hydrogène, il faudrait qu'au lieu de peser 932,14, il pesât 937,5 ou

925,0. Ces deux derniers nombres représentent, le premier 75 fois, et le second 74 fois l'équivalent de l'hydrogène.

Les considérations précédentes semblent donc prouver que les équivalents du chlore et du chlorure de potassium, par conséquent aussi l'équivalent du potassium, ne sont pas multiples de celui de l'hydrogène.

Il serait utile de rechercher si les équivalents légers, tels que ceux du magnésium et de l'aluminium, sont des multiples de l'hydrogène.

L'équivalent 158,35, trouvé pour le magnésium par Berzelius, n'est pas un multiple de l'hydrogène.

En divisant par 12,5 l'équivalent du magnésium, on obtient pour quotient 12,66. Si l'équivalent du magnésium était exactement 12 ou 13 fois plus grand que l'hydrogène, il serait représenté par 150 ou par 162,5. Des expériences récentes ont donné le nombre 150 (MM. Scheerer et Marchand).

Mais le nombre 170,9 (équivalent de l'aluminium), divisé par 12,5 (équivalent de l'hydrogène), donne pour quotient 13,6 ; pour que l'équivalent de l'hydrogène fût contenu 13 fois ou 14 fois dans celui de l'aluminium, il faudrait que ce dernier pesât 162,5 ou 175.

D'un autre côté, M. Dumas ayant entrepris récemment une révision générale des équivalents des corps simples, en a trouvé vingt-deux qui sont des multiples de celui de l'hydrogène, par un nombre entier; sept qui sont des multiples de la moitié, et trois qui sont des multiples du quart de ce même équivalent. (*Comptes rendus*, 1858, t. XLVI, p. 951.)

Ses recherches l'ont conduit à émettre des propositions qu'il formule de la manière suivante :

« *Des corps analogues par leurs propriétés peuvent avoir des équivalents exactement liés entre eux par des rapports très-simples, tels que* 1 : 1, 1 : 2; *mais il peut arriver que de tels rapports n'existent pas, même pour les corps les plus analogues, quoique les nombres qui représentent les vrais équivalents semblent aussi près que possible de les réaliser...*

« *Pour trois corps de la même famille, le poids de l'équivalent du corps intermédiaire peut être égal à la demi-somme des poids des équivalents des deux corps extrêmes; mais le contraire peut aussi se réaliser à l'égard des corps les mieux unis par des affinités naturelles...*

« *Si les équivalents des corps simples appartenant à une même famille constituent toujours une progression par différence, à la manière des équivalents des radicaux de la chimie organique, la raison de cette progression, souvent constante, est parfois remplacée néanmoins, dans quelques-uns des termes de la progression, par une raison équivalente, ce qui cache la simplicité de la loi.* » (*Comptes rendus*, 1857, t. XLV, p. 710.)

Comme exemple des comparaisons et des rapprochements qu'on peut faire entre les équivalents des corps, M. Dumas présente le tableau suivant, dans lequel l'équivalent de l'hydrogène est pris pour unité :

Fluor.	19	Chlore.....	35,5	Brôme..	80	Iode.....	127	Différence 5.
Azote.	14	Phosphore..	31	Arsenic.	75	Antimoine.	122	

Magnésium.	12,25	Calcium.	20	Strontium.	43,75	Baryum.	68,5	Plomb..	103,5
Oxygène...	8	Soufre ..	16	Sélénium..	39,75	Tellure..	64,5	Osmium.	99,5

Diff. 4.

Ammonium.	18	Méthylamm.	32	Éthylamm..	46	Propylamm.	60, etc.		
Méthylium..	15	Éthylium...	29	Propylium..	43	Buthylium..	57, etc.		

Différ. 3.

M. Dumas résume comme il suit les études qu'il a faites jusqu'ici sur cette intéressante question :

« Les composés que les trois règnes offrent à notre étude se réduisent par l'analyse à un certain nombre de radicaux susceptibles d'être classés par familles naturelles.

« Les caractères de ces familles, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie minérale, soit qu'il s'agisse des radicaux de la chimie organique, montrent d'incontestables analogies.

« Mais les radicaux de la chimie minérale diffèrent des radicaux de la chimie organique, en ce sens que, s'ils sont composés, ils jouissent du moins d'une stabilité telle, que les forces connues sont incapables d'en opérer la décomposition.

« Toutefois, cette analogie qui se révèle entre les radicaux de la chimie minérale et les radicaux de la chimie organique, autorise certainement à se demander si les premiers comme les seconds ne sont pas des composés.

« Il est nécessaire d'ajouter, enfin, qu'elle ne donne aucune lumière sur les moyens d'opérer leur décomposition, et que si celle-ci se réalise jamais, ce sera par l'emploi de forces ou de réactions que nous ne soupçonnons même pas. »

Pour terminer ce qui a rapport à l'hypothèse de Prout, nous dirons que cette hypothèse ne sera définitivement admise ou rejetée que lorsque les méthodes d'analyse auront atteint toute leur perfection.

S'il est permis de croire que les équivalents du carbone, de l'oxygène, de l'azote, du soufre, etc., sont des multiples exacts de l'hydrogène, on ne peut se prononcer avec certitude pour le plomb, l'or, l'argent, l'antimoine, etc., dont les équivalents sont très-lourds.

Que l'on prenne pour unité l'équivalent de l'oxygène ou celui de l'hydrogène, il ne faut pas oublier que les nombres qui représentent les équivalents n'expriment que les rapports suivant lesquels les corps se combinent. Dans tous les cas, ces rapports resteront les mêmes, quelle que soit l'unité à laquelle les équivalents auront été rapportés.

Nous avons adopté, avec la plupart des chimistes, le nombre 100 pour l'équivalent de l'oxygène.

Le tableau suivant donne les équivalents de tous les corps simples rapportés aux deux unités.

En regard de chaque corps simple se trouvent : 1° son symbole; 2° le poids de son équivalent; 3° les formules et les noms des composés qui sont produits par la combinaison des corps simples avec l'oxygène.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS

		Par rapport à l'oxygène. O = 100	Par rapport à l'hydrogène. H = 1		
Aluminium	Al.	170,98	13,68	Al^2O^3	Alumine.
Antimoine (en latin *Stibium*)	Sb.	750,90	60,55	Sb^2O^3	Oxyde d'antimoine.
				Sb^2O^4	Acide antimonique.
Argent	Ag.	1350,00	108,00	Ag^2O	Sous-oxyde d'argent.
				AgO	Protoxyde d'argent.
				AgO^2	Bi-oxyde d'argent.
Arsenic	As.	937,50	75,00	AsO^3	Acide arsénieux.
				AsO^5	Acide arsénique.
Azote	Az.	175,00	14,00	AzO	Protoxyde d'azote.
				AzO^2	Bi-oxyde d'azote.
				AzO^3	Acide azoteux.
				AzO^4	Acide hypo-azotique.
				AzO^5	Acide azotique.
Baryum	Ba.	858,00	68,64	BaO	Baryte.
				BaO^2	Bi-oxyde de baryum.
Bismuth	Bi.	1330,38	106,43	Bi^2O^3	Oxyde de bismuth.
				Bi^2O^5	Acide bismuthique.
Bore	B.	136,15	10,89	BO^3	Acide borique.
Brôme	Br.	1000,00	80,00	BrO^5	Acide bromique.
Cadmium	Cd.	696,77	55,74	CdO	Oxyde de cadmium.
Calcium	Ca.	250,00	20,00	CaO	Chaux.
				CaO^2	Bi-oxyde de calcium.
Carbone	C.	75,00	6,00	CO	Oxyde de carbone.
				CO^2	Acide carbonique.
Cérium	Ce.	590,80	47,26	CeO	Protoxyde de cérium.
				Ce^2O^3	Sesqui-oxyde de cérium.
Chlore	Cl.	443,20	35,45	ClO	Acide hypochloreux.
				ClO^3	Acide chloreux.
				ClO^4	Acide hypochlorique.
				ClO^5	Acide chlorique.
				ClO^7	Acide perchlorique.
Chrôme	Cr.	328,50	26,28	CrO	Protoxyde de chrôme.
				Cr^2O^3	Sesqui-oxyde de chrôme.
				CrO^3	Acide chromique.
				Cr^2O^7	Acide perchromique.
Cobalt	Co.	369,00	29,52	CoO	Protoxyde de cobalt.
				Co^2O^3	Sesqui-oxyde de cobalt.
Columbium ou Tantale.	Ta.	1331,15	106,50	TaO	Oxyde de tantale.
				Ta^2O^3	Acide tantalique.
Cuivre	Cu.	396,60	31,73	Cu^2O	Protoxyde de cuivre.
				CuO	Bi-oxyde de cuivre.
				CuO^2	Peroxyde de cuivre.

		Par rapport à l'oxygene. O = 100	Par rapport à l'hydrogène. H = 1		
Didyme	Di.	620,00 ?	49,60	—	—
Erbium	Er.	—	—	—	—
Étain (en latin *Stannum*)	Sn.	737,50	59,00	SnO	Protoxyde d'étain.
				SnO^2	Acide stannique.
Fer	Fe.	350,00	28,00	FeO	Protoxyde de fer.
				Fe^2O^3	Peroxyde de fer.
				FeO^3	Acide ferrique.
Fluor	Fl.	237,50	19,00	—	—
Glucinium	Gl.	87,06	6,96	Gl^2O^3	Glucine.
Hydrogène	H.	12,50	1,00	HO	Eau.
				HO^2	Bi-oxyde d'hydrogène.
Ilménium	Il.	786,59 ?	62,93	—	—
Iode		1586,00	126,88	IO^3	Acide iodeux.
				IO^4	Acide hypo-iodique.
				IO^5	Acide iodique.
				IO^7	Acide hepta-iodique.
Iridium	Ir.	1232,08	98,57	IrO	Protoxyde d'iridium.
				IrO^2	Bi-oxyde d'iridium.
Lanthane	La.	588,30	47,06	LaO	Protoxyde de lanthane.
Lithium	Li.	80,33	6,43	LiO	Lithine.
Magnésium	Mg.	150,00	12,00	MgO	Magnésie.
Manganèse	Mn.	344,68	27,57	MnO	Protoxyde de manganèse.
				Mn^3O^4	Oxyde rouge de manganèse.
				Mn^2O^3	Sesqui-oxyde de manganèse.
				MnO^2	Bi-oxyde de manganèse.
				MnO^3	Acide manganique.
				Mn^2O^7	Acide permanganique.
Mercure (en latin *Hydrargyrum*)	Hg.	1250,00	100,00	Hg^2O	Protoxyde de mercure.
				HgO	Deutoxyde de mercure.
Molybdène	Mo.	575,83	46,07	MoO	Protoxyde de molybdène.
				MoO^2	Bi-oxyde de molybdène.
				MoO^3	Acide molybdique.
Nickel	Ni.	369,75	29,58	NiO	Protoxyde de nickel.
				Ni^2O^3	Sesqui-oxyde de nickel.
Niobium	Nb.	1251,53 ?	100,12	—	—
Or (en latin *Aurum*)	Au.	1229,16	98,33	AuO	Protoxyde d'or.
				AuO^3	Acide aurique.
Osmium	Os.	1242,62	99,41	OsO	Protoxyde d'osmium.
				Os^2O^3	Sesqui-oxyde d'osmium.
				OsO^2	Bi-oxyde d'osmium.
				OsO^3	Acide osmieux.
				OsO^4	Acide osmique.
Palladium	Pd.	665,47	53,24	PdO	Protoxyde de palladium.
				PdO^2	Bi-oxyde de palladium.
Phosphore	Ph.	387,50	31,00	Ph^2O	Oxyde rouge de phosphore.
				PhO	Acide hypophosphoreux.
				PhO^3	Acide phosphoreux.
				PhO^5	Acide phosphorique.
Platine	Pt.	1232,08	98,57	PtO	Protoxyde de platine.
				PtO^2	Bi-oxyde de platine.

		Par rapport à l'oxygène. O = 100	Par rapport à l'hydrogène. H = 1		
Plomb	Pb.	1294,50	103,56	Pb^2O	Sous-oxyde de plomb.
				PbO	Protoxyde de plomb.
				PbO^2	Acide plombique (oxyde puce de plomb).
Potassium (en latin *Kalium*)	K.	488,93	39,11	K^2O	Sous-oxyde de potassium.
				KO	Potasse.
				KO^2	Peroxyde de potassium.
Rhodium	Rh.	651,96	52,16	RhO	Protoxyde de rhodium.
				Rh^2O^3	Sesqui-oxyde de rhodium.
Ruthénium	Ru.	651,96	52,16	RuO	Protoxyde de ruthénium.
				Ru^2O^3	Sesqui-oxyde de ruthénium.
				RuO^2	Bi-oxyde de ruthénium.
Sélénium	Se.	495,28	39,62	SeO^2	Acide sélénieux.
				SeO^3	Acide sélénique.
Silicium	Si.	266,74	21,34	Si^2O^3	Oxyde de silicium.
				SiO^3	Silice.
Sodium (de *Natrium*)	Na.	287,50	23,00	Na^2O	Sous-oxyde de sodium.
				NaO	Soude.
				Na^2O^3	Sesqui-oxyde de sodium.
Soufre	S.	200,00	16,00	S^2O^2	Acide hyposulfureux.
				SO^2	Acide sulfureux.
				SO^3	Acide sulfurique.
				S^2O^5	Acide hyposulfurique ou dithionique.
				S^3O^5	Acide trithionique.
				S^4O^5	Acide tétrathionique.
				S^5O^5	Acide pentathionique.
Strontium	Sr.	548,00	43,84	SrO	Strontiane.
				SrO^2	Bi-oxyde de strontium.
Tellure	Te.	801,76	64,14	TeO^2	Acide tellureux.
				TeO^3	Acide tellurique.
Terbium	—	—	—	—	—
Thorium	Th.	743,86	59,51	ThO	Thorine.
Titane	Ti.	314,70	25,18	TiO	Protoxyde de titane.
				Ti^2O^3	Sesqui-oxyde de titane.
				TiO^2	Acide titanique.
Tungstène (en allemand *Wolfram*)	W.	1150,78	92,06	WO^2	Oxyde de tungstène.
				WO^3	Acide tungstique.
Uranium	U.	750,00	60,00	UO	Protoxyde d'uranium.
				U^2O^3	Peroxyde d'uranium.
Vanadium	V.	855,84	68,47	VO^2	Oxyde de vanadium.
				VO^3	Acide vanadique.
Yttrium	Y.	402,31	32,18	YO	Yttria.
Zinc	Zn.	406,50	32,52	ZnO	Oxyde de zinc.
				ZnO^2	Bi-oxyde de zinc.
Zirconium	Zr.	419,73	33,58	Zr^2O^3	Zircone.

CRISTALLISATION DES CORPS

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE.

On dit qu'un corps est *cristallisé* quand il se présente sous une forme géométrique qui est toujours la même *dans des circonstances identiques*. Les corps qui n'affectent pas de formes géométriques sont appelés *amorphes*.

La plupart des substances connues peuvent cristalliser; certains corps paraissent amorphes au premier aspect; mais, en examinant leur cassure à la loupe ou au microscope, on reconnaît qu'ils sont formés d'un grand nombre de petits cristaux juxtaposés.

Un corps solide se trouve dans les circonstances convenables pour cristalliser quand il a perdu sa cohésion par une cause quelconque, et que, cette cause cessant d'agir, il revient lentement à l'état solide. On réalise ces conditions par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux.

CRISTALLISATION PAR FUSION.

On peut faire cristalliser un corps fusible en le portant à la température qui en détermine la fusion, et en le laissant refroidir très-lentement.

La surface du liquide, qui est en contact avec l'air, et les parties qui touchent les parois du vase où la fusion s'est opérée, se refroidissent plus rapidement; il se produit ainsi une couche cristalline qui adhère aux parois du vase, et une croûte solide qui se forme à la partie supérieure du liquide, tandis que la partie centrale de la masse se maintient à l'état liquide.

On perce avec précaution la croûte supérieure, on fait écouler le liquide, et l'on trouve l'intérieur du vase tapissé de cristaux qui sont d'autant plus volumineux que le refroidissement s'est fait avec plus de lenteur, et qu'on a opéré sur une masse plus considérable.

Pendant le refroidissement, on doit abandonner le corps fondu dans un endroit où il se trouve à l'abri de toute vibration.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser le soufre, le bismuth et un grand nombre de métaux et d'alliages.

CRISTALLISATION PAR VOLATILISATION.

Plusieurs corps solides et volatils peuvent cristalliser par volatilisation. Dans ce but, on les introduit dans une cornue de verre, de grès ou de porcelaine, selon leur degré de volatilité; on fait communiquer la cornue avec un récipient convenablement refroidi, et on la porte à une température qui détermine la volatilisation du corps que l'on veut faire cristalliser. Les vapeurs, en se refroidissant, reprennent l'état solide, et donnent des cristaux qui se déposent dans le col de la cornue ou dans le récipient.

L'arsenic, certains chlorures métalliques, plusieurs sels de mercure, d'ammoniaque, cristallisent par volatilisation.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION (VOIE HUMIDE).

On emploie deux méthodes distinctes pour faire cristalliser les corps au moyen de leurs dissolutions dans différents liquides.

La première consiste à évaporer la dissolution par l'action de la chaleur, ou bien spontanément, à l'air libre ou dans le vide, jusqu'à ce que le corps solide se dépose ; les cristaux obtenus sont d'autant plus beaux que l'évaporation du liquide se fait avec plus de lenteur, et que la liqueur qui les laisse déposer est plus visqueuse.

La seconde méthode est fondée sur l'inégale solubilité de la plupart des corps dans les liquides, selon qu'on opère à chaud ou à froid.

Pour faire cristalliser un corps beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, le nitre, par exemple, on le traite par l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau, n'en pouvant plus dissoudre, soit *saturée à chaud ;* si on laisse refroidir la liqueur, il se déposera nécessairement une certaine quantité de sel, et si le refroidissement est très-lent, on obtiendra une belle cristallisation de nitre.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser dans les laboratoires la plupart des sels, tels que le carbonate de soude, le phosphate de soude, le sulfate de cuivre, etc.

Leblanc a fait connaître une méthode qui permet d'augmenter à volonté le volume des cristaux, en leur conservant une régularité parfaite.

On choisit de petits cristaux réguliers dans une cristallisation obtenue par l'évaporation ou le refroidissement d'une liqueur ; on les introduit dans un cristallisoir de verre, et on les recouvre de la liqueur même où ils se sont déposés, que l'on nomme *eau mère ;* puis on abandonne cette liqueur à une évaporation spontanée.

A mesure que la liqueur s'évapore, il se dépose sur les petits cristaux une certaine quantité du sel qui est en dissolution ; ce dépôt se fait d'une manière uniforme sur toutes les faces qui sont baignées par le liquide : si l'on a soin de retourner les cristaux à des intervalles de temps égaux, en les faisant poser successivement sur chacune de leurs faces, ils augmentent également dans toutes leurs dimensions sans se déformer.

Plusieurs causes contribuent à activer la cristallisation des corps. On peut dire d'une manière générale qu'une dissolution cristallise plus rapidement si on l'agite avec un corps solide, que si on la laisse reposer tranquillement sans l'agiter; mais une liqueur agitée ne donne jamais que de petits cristaux : ainsi, un sirop de sucre convenablement évaporé donne du sucre en petits cristaux lorsqu'on l'agite, et du sucre en cristaux volumineux, appelé *sucre candi*, lorsqu'on le laisse refroidir sans l'agiter ou qu'on l'évapore lentement dans une étuve.

Lorsque plusieurs corps sont en dissolution dans le même liquide, celui qui se dépose le premier est d'autant plus pur, et cristallise d'autant plus régulièrement, que la cristallisation se fait dans un milieu moins dense. Ainsi, les premiers cristaux de chlorure de sodium qui se forment pendant l'évaporation de l'eau de mer sont plus réguliers et plus purs que ceux qui se forment en dernier lieu.

Il arrive souvent qu'une dissolution reste pendant plusieurs jours sans donner de traces de cristallisation, et se prend en une masse cristalline aussitôt qu'on l'agite légèrement.

La présence des corps solides peut aussi favoriser la cristallisation; ces corps deviennent en quelque sorte le *noyau* de cristaux qui se forment à leur surface; on introduit donc quelquefois, dans une liqueur qui refuse de cristalliser, de petits cristaux de même nature que ceux qui doivent se déposer, et qui déterminent par leur présence la cristallisation de toute la masse.

La nature des vases facilite dans certains cas la cristallisation. On remarque qu'une liqueur cristallise plus rapidement dans des vases rugueux, comme ceux de grès, que dans des vases de verre.

Les vibrations exercent une telle influence sur la cristallisation des corps, que non-seulement elles facilitent le dépôt des cristaux dans une liqueur, mais qu'elles peuvent déterminer la transformation d'un corps solide amorphe en un corps cristallin. C'est ainsi que du fer nerveux de bonne qualité, qui ne présente à l'œil nu aucune apparence de cristallisation, devient en peu de temps cristallin et cassant lorsqu'on l'expose à des vibrations souvent répétées.

Certains corps qui se précipitent à l'état amorphe d'une dissolution soumise à la pression ordinaire peuvent prendre l'état cristallin lorsqu'on augmente la pression et la température. Cette propriété a été appliquée de la manière la plus heureuse, par M. de Sénarmont, à la reproduction de plusieurs espèces minérales. Ainsi on obtient un précipité cristallin de silice qui présente toutes les propriétés chimiques du quartz, quand on chauffe à 200 ou 300°, dans un tube de verre fermé aux deux bouts, une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION (VOIE SÈCHE).

Cette méthode a été mise en pratique par Ebelmen dans ces dernières années; elle lui a permis d'obtenir des espèces minérales qu'on n'avait

pu reproduire jusqu'alors, et en outre plusieurs composés cristallisés qui n'ont pas encore été rencontrés dans la nature.

Dans le procédé d'Ebelmen, on fait usage de dissolvants qui ne sont liquides qu'à une température élevée et qui se volatilisent lentement au rouge en abandonnant sous forme cristalline les corps qu'ils tiennent en dissolution. Le premier dissolvant dont Ebelmen se servit fut l'acide borique, qui possède la propriété de dissoudre par voie sèche la plupart des oxydes métalliques : c'est ainsi qu'en chauffant avec de l'acide borique, à la haute température d'un four à porcelaine, un mélange d'alumine et de magnésie dans les proportions qui constituent le *spinelle*, Ebelmen obtint des cristaux octaédriques identiques par toutes leurs propriétés physiques et chimiques avec ceux du spinelle naturel. Il employa ensuite comme dissolvants le borax, certains phosphates acides, le sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque), les silicates alcalins avec excès de base.

On peut, dans ces dissolutions par voie sèche, effectuer des précipitations comme dans les dissolutions par voie humide. Ainsi, Ebelmen obtint du borate de chaux et un précipité cristallin de magnésie en fondant de l'acide borique avec un mélange de chaux et de magnésie.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CRISTAUX.

Toutes les formes cristallines sont des polyèdres, c'est-à-dire des solides terminés de tous côtés par des plans. On donne à ces plans le nom de *faces*.

Les *arêtes* d'un cristal sont les lignes droites suivant lesquelles se coupent les faces.

L'*angle* de deux faces est l'angle dièdre compris sous ces deux faces. On dit qu'une arête est obtuse ou qu'elle est aiguë, suivant que les deux faces qui la contiennent se rencontrent sous un angle obtus ou sous un angle aigu.

On appelle *angles* d'un cristal les angles solides formés par la réunion de trois ou un plus grand nombre de faces autour d'un même point. On désigne un angle par le nombre de ses faces. Ainsi on dit : angle à trois faces, etc.

Deux angles sont *semblables* ou *de même espèce*, quand ils se composent d'un même nombre d'angles plans égaux et disposés de la même manière.

Les cristaux isolés et complets sont toujours des polyèdres *convexes ;* les angles rentrants que présentent les corps cristallisés sont dus à la juxtaposition de plusieurs cristaux.

Formes simples et formes composées.

On appelle *formes simples* les formes dont toutes les faces sont semblables.

Les *formes composées* sont celles dont les faces sont d'espèces différentes. Ainsi, un solide compris sous huit triangles équilatéraux et six carrés est une forme composée. Si, dans une forme composée, on suppose prolongées toutes les faces d'une même espèce, on obtient une forme simple ; de sorte qu'on peut dire qu'une forme composée résulte de la combinaison de deux ou un plus grand nombre de formes simples.

Formes dominantes et formes secondaires.

L'une des formes qui entrent dans un cristal composé est en général plus développée que les autres; on donne à cette forme le nom de *forme dominante*. Les autres sont appelées *formes secondaires*.

On dit souvent que les faces d'une forme secondaire *modifient* les faces d'une forme dominante.

Troncatures.

Quand une arête est remplacée par une face qui lui est parallèle, on dit que cette arête est *tronquée*. Si la face modifiante, qu'on nomme *face* ou *facette de troncature*, fait des angles égaux avec les deux faces qui se coupent suivant l'arête modifiée, la troncature est *droite* ou *tangente*. Dans le cas contraire, elle est *oblique*.

Quand un angle est tronqué, on dit que la troncature est *droite* ou *tangente*, si les angles de la face de troncature avec toutes les faces de l'angle tronqué sont égaux entre eux ; si ces angles sont inégaux, la troncature est *oblique*.

On donne le nom de *biseau* à une arête qui est remplacée par deux facettes qui lui sont parallèles.

On dit qu'il s'est formé un *pointement* sur un angle, quand cet angle est rempli par un autre angle plus obtus. Le nombre des facettes du pointement peut être égal à celui des faces de l'angle primitif : le plus souvent il n'en est que la moitié.

Clivages.

On désigne sous ce nom la propriété que possèdent les corps cristallisés de se diviser par le choc suivant des faces planes. Cette division ne se fait que dans la direction de certains plans que l'on nomme *plans de clivage* ou simplement *clivages*. Pour constater les différents clivages d'un corps cristallisé, on essaie d'en détacher des fragments dans divers sens, en dirigeant le choc au moyen d'une lame d'acier. Ce procédé est employé depuis longtemps pour la taille des pierres précieuses.

Haüy observa que, dans une même substance, les clivages sont toujours disposés de la même manière ; ils forment des angles invariables entre eux et avec les faces du cristal.

La réunion des plans de clivage constitue un solide auquel on a donné le nom de *solide de clivage*, qui reste constamment le même pour toutes les formes, souvent très-variées, qu'affecte un même corps.

Ainsi, supposons qu'on essaie de diviser un cristal de carbonate de chaux ayant la forme d'un prisme régulier à six pans; on reconnaît que, parmi les arêtes de la base supérieure *abcdef* (*fig.* 1), il n'y a que les trois arêtes alternatives *ab*, *cd*, *ef*, parallèlement auxquelles il existe des clivages; chacun de ces clivages, *pqrs*, par exemple, est également incliné sur les deux faces qui contiennent l'arrête à laquelle il est parallèle. Sur la base inférieure, au contraire, les seuls clivages possibles sont parallèles aux arêtes *ml*, *ng*, *hk*, opposées aux précédentes. De plus, ces trois plans de clivage sont parallèles à ceux qu'on a déterminés pour la base supérieure; de sorte que si l'on continue à détacher des fragments du cristal jusqu'à ce que les faces du prisme aient complétement disparu, on obtiendra un *rhomboèdre* AB, qui est le solide de clivage.

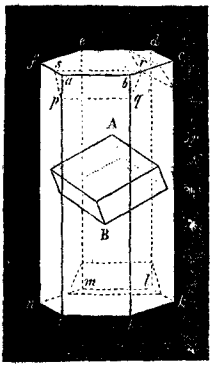


Fig. 1.

Dans l'exemple précédent, les trois clivages sont également faciles; mais cela n'a pas toujours lieu, et quand les clivages sont inégaux, l'ordre de facilité se retrouve constamment le même pour une même substance.

Dans certains minéraux, le gypse, par exemple, l'un des clivages est tellement prononcé, qu'on peut les diviser aisément en lames minces d'une grande surface. Mais, pour un grand nombre d'espèces minérales, les clivages sont très-difficiles à constater.

Centre, axes.

Dans tout cristal, il existe un point intérieur tel qu'une droite quelconque passant par ce point et se terminant aux faces du cristal, est divisée en deux parties égales. On donne à ce point le nom de *centre*.

Les faces d'un cristal sont disposées symétriquement, par rapport à certaines lignes qui passent par le centre; ces lignes sont les *axes* du cristal. Dans une même forme il peut exister plusieurs systèmes d'axes; on choisit celui qui se prête le mieux à l'étude de cette forme.

Deux axes sont dits *semblables* ou *de même espèce*, quand ils joignent les sommets d'angles solides semblables, les milieux d'arêtes égales, ou les centres de faces égales.

Systèmes cristallins.

Les formes simples qui ont le même système d'axes peuvent seules se combiner pour donner les diverses formes composées que présentent les cristaux. Ce résultat de l'observation a conduit à réunir dans un même groupe, ou *système cristallin*, toutes les formes qu'on peut rapporter au même système d'axes.

Les systèmes cristallins sont au nombre de six :

Le premier système est caractérisé par trois axes de même espèce, perpendiculaires entre eux ;

Le second, par trois axes perpendiculaires entre eux, mais dont deux seulement sont de même espèce ;

Le troisième, par quatre axes, dont trois sont de même espèce et se coupent sous des angles de 60° : le quatrième est d'espèce différente et perpendiculaire aux trois autres ;

Le quatrième, par trois axes d'espèces différentes, mais perpendiculaires entre eux ;

Le cinquième, par trois axes d'espèces différentes : un de ces axes est perpendiculaire sur le plan des deux autres qui sont obliques l'un sur l'autre ;

Le sixième, par trois axes d'espèces différentes, obliques l'un sur l'autre.

PREMIER SYSTÈME. — SYSTÈME RÉGULIER OU CUBIQUE (1).

Les formes simples de ce système sont :

1° L'octaèdre régulier (alun octaédrique), (*fig.* 2) ;

2° Le cube ou hexaèdre régulier (sel marin, fluorure de calcium, alun cubique), (*fig.* 3) ;

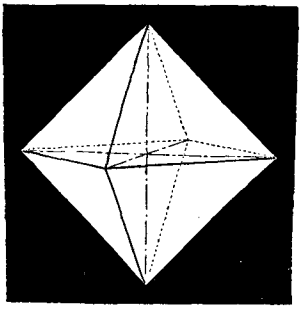


Fig. 2.

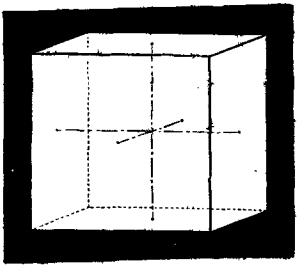


Fig. 3.

3° Le dodécaèdre rhomboïdal (grenat, phosphore cristallisé dans le sulfure de phosphore), (*fig.* 4) ;

4° Le trapézoèdre, ou ikositétraèdre (grenat), (*fig.* 5) ;

5° L'octaèdre pyramidé, ou triakisoctaèdre (diamant, ornatif), (*fig.* 6) ;

6° Le cube pyramidé, ou tétrakishexaèdre (fluorure de calcium, pyrite), (*fig.* 7) ;

7° Le solide à 48 faces, ou hexakisoctaèdre (diamant), (*fig.* 8).

Toutes ces formes sont symétriques autour de trois axes rectangulaires

(1) Nous devons à l'obligeance de M. de Laprovostaye les documents cristallographiques qui servent de base à cet article.

qu'on peut concevoir dans leur intérieur et qui sont représentés dans

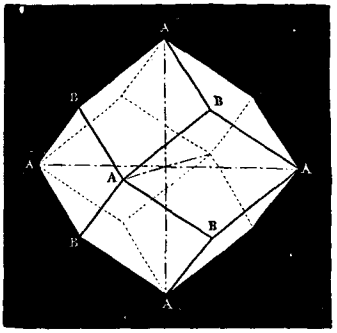


Fig. 4.

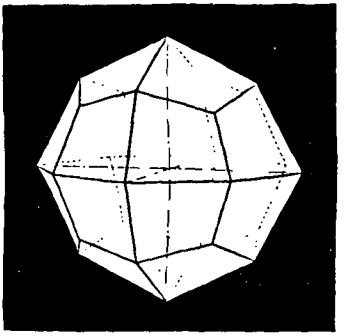


Fig. 5.

les figures indiquées ci-dessus. En effet, si l'on donne à l'un de ces axes

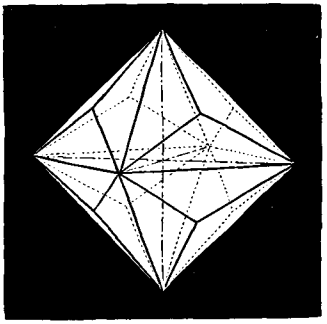


Fig. 6.

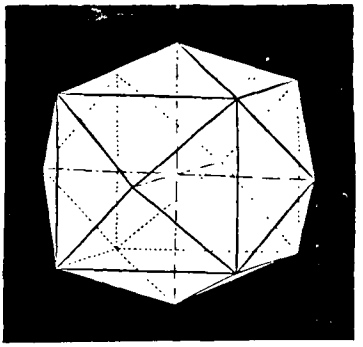


Fig. 7.

la position verticale et qu'on fasse tourner le cristal autour de cet axe, on reconnaîtra que, quelle que soit la position initiale, une rotation de 90° amène devant l'observateur un système parfaitement identique de faces semblablement distribuées et semblablement inclinées les unes sur les autres.

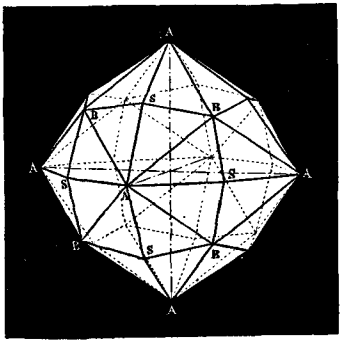


Fig. 8.

Dans l'octaèdre, les axes sont les droites qui joignent les sommets opposés. Chacune des faces rencontre les trois axes, et les trois points d'intersection sont à égale distance du centre qui est l'*origine* des axes.

Les faces de l'octaèdre régulier sont complétement définies par cette propriété. Pour les autres formes, on

détermine de même la position d'une face par rapport aux trois axes, en indiquant à quelles distances elle va les couper. Ces distances sont appelées *paramètres*.

Dans une *forme simple*, toutes les faces ont les mêmes paramètres : cette propriété peut servir de définition pour les formes simples.

Donner la position d'une face, c'est, lorsqu'il s'agit d'une forme simple, donner la position de toutes les autres, à cause de la symétrie complète qu'elles présentent. Il suffit donc, pour désigner l'une d'elles, d'écrire entre parenthèses les trois distances auxquelles une des faces va couper les axes. On aura ainsi les notations suivantes :

Notation de l'octaèdre $(a : a : a)$.

Notation du cube $(a : \infty a : \infty a)$. On prend pour axe dans le cube les droites qui joignent les centres des faces opposées ; et cette formule indique que chaque face rencontre l'un des axes et est parallèle aux deux autres.

Notation du dodécaèdre $(a : a : \infty a)$. Ce qui indique que chaque face est parallèle à un axe et coupe les deux autres à la même distance.

Notation du trapézoèdre $(a : ma : ma)$;

— de l'octaèdre pyramidé $(a : a : ma)$;

— du cube pyramidé $(a : ma : \infty a)$;

— de l'hexakisoctaèdre $(a : ma : na)$.

En partant d'une de ces notations, on peut facilement construire la forme correspondante. Prenons pour exemple $(a : a : 3a)$.

Imaginons qu'on place un octaèdre (*fig.* 9) de manière qu'un de ses axes soit vertical, et qu'on prolonge cet axe au-dessus et au-dessous de l'origine jusqu'à ce que la longueur de chacune de ses moitiés soit triplée. Menons par chacune des arêtes horizontales de l'octaèdre des plans qui aillent rencontrer les nouvelles extrémités A′ et B′ de l'axe vertical, et nous aurons construit une pyramide au-dessus et une pyramide au-dessous du plan horizontal. Mais dans ce système tout doit être symétrique par rapport aux trois axes ; il faut donc placer successivement les deux autres axes dans une position verticale, et répéter une construction toute semblable. On aura trois doubles pyramides qui se couperont. Le solide compris sous la partie qui leur est commune est le solide cherché : en effet, chacune de ses faces est représentée par $(a : a : 3a)$, et sa figure est symétrique (*fig.* 6).

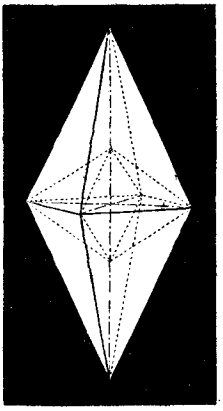


Fig. 9.

L'ensemble des constructions semblables à celles que nous venons d'indiquer ici, et qui permettent de passer de l'octaèdre successivement à toutes les autres formes simples, est ce qu'on appelle la *dérivation des formes*.

L'octaèdre, qui sert de point de départ, est appelé forme *principale*, *fondamentale*. En considérant les choses au point de vue purement géométrique, on a été conduit à prendre l'octaèdre pour forme principale, parce qu'on en fait dériver aisément toutes les autres.

Haüy, le créateur de la science cristallographique, adoptait pour forme principale tantôt l'octaèdre, tantôt le cube, etc.; il se fondait, pour justifier son choix, sur des considérations physiques particulières qui l'amenaient le plus souvent à regarder le solide de clivage comme la forme primitive.

Le dodécaèdre rhomboïdal (*fig.* 10) se compose de 12 faces rhombes et de 48 arêtes égales entre elles ; ses angles sont de deux espèces : les six angles A sont réguliers, à 4 faces et correspondent aux angles de

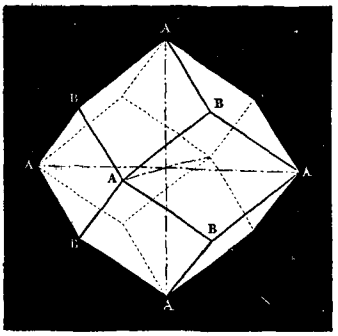


Fig. 10.

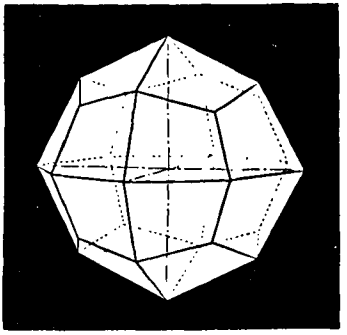


Fig. 11.

l'octaèdre ; les droites qui joignent les sommets de ces angles sont les axes du dodécaèdre. Les huit angles B, réguliers aussi, mais à 3 faces, correspondent aux angles du cube.

Cette forme dérive aisément de l'octaèdre ou du cube par des modifications tangentes sur toutes les arêtes de l'une ou de l'autre de ces formes. Ainsi, on obtient un dodécaèdre rhomboïdal en menant par chacune des arêtes d'un octaèdre un plan également incliné sur les deux faces qui contiennent l'arête, et prolongeant les douze plans jusqu'à intersection mutuelle.

Le trapézoèdre (*fig.* 11) est un solide compris sous 24 faces qui sont des quadrilatères symétriques. Chacun de ces quadrilatères a deux angles opposés égaux ; les arêtes sont égales deux à deux. Les angles sont de trois espèces.

On fait dériver le trapézoèdre de l'octaèdre en formant un pointement à 4 faces sur chaque sommet de l'octaèdre, prolongeant les faces de ces pointements jusqu'à intersection mutuelle, et supprimant les faces de l'octaèdre. Il est clair que l'on obtient des trapézoèdres différents suivant que les pointements sont plus ou moins obtus ; on ne rencontre cependant qu'un très-petit nombre de ces solides, m ayant toujours une valeur rationnelle, très-simple en général.

L'octaèdre pyramidé (*fig.* 12) offre l'aspect général d'un octaèdre dont chaque face serait surmontée d'une pyramide triangulaire; la hauteur de ces pyramides a, en général, un rapport rationnel très-simple avec la longueur des axes.

Le cube pyramidé (*fig.* 13) peut être considéré comme un cube dont

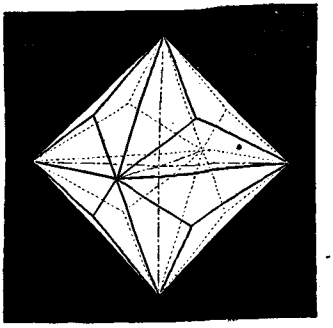


Fig. 12.

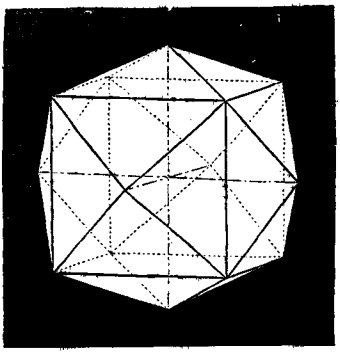


Fig. 13.

les faces sont remplacées par des pyramides quadrangulaires; la hauteur de ces pyramides présente toujours un rapport rationnel très-simple avec la longueur des axes, en sorte que le nombre des solides de cette espèce est très-limité.

L'hexakisoctaèdre (*fig.* 14), appelé souvent solide à 48 faces, dérive de l'octaèdre par un pointement à 6 faces sur chacune de ses faces. Ce solide se compose de 48 faces, qui sont des triangles scalènes, 72 arêtes et 26 angles solides. Les arêtes sont de trois espèces : 24, SA, joignent les angles de l'octaèdre; 24, SB, joignent les angles du cube; enfin les 24 autres, AB, joignent les angles de l'octaèdre à ceux du cube. Les angles solides sont symétriques et de trois espèces : 6 angles A à 8 faces correspondent aux angles de l'octaèdre; 8 angles B à 6 faces correspondent aux angles du cube; les 12 autres angles S sont à 4 faces et correspondent aux milieux des faces du dodécaèdre.

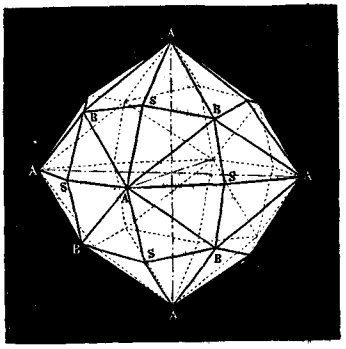


Fig. 14.

COMBINAISONS DES FORMES SIMPLES.

On rencontre dans plusieurs corps, tels que l'alun, le fluorure de calcium, le cuivre oxydulé, l'argent natif, le cobalt arsenical, le fer sulfuré et l'argent sulfuré, des cristaux octaédriques dont les huit sommets sont

remplacés par des facettes planes, perpendiculaires aux axes qui aboutissent à ces sommets, et par conséquent parallèles aux deux autres axes (*fig.* 15).

Il est évident que ces huit facettes, prolongées jusqu'à intersection mutuelle, donneraient un *cube*. Les octaèdres ainsi *tronqués* peuvent donc être regardés comme une combinaison de deux formes simples :

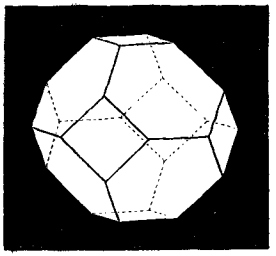


Fig. 15.

1° L'octaèdre, qui est dans la figure la forme *dominante ;*

2° Le cube, dont les faces *modifient* les angles de cet octaèdre.

Les mêmes substances se présentent aussi sous la forme de cristaux cubiques, dont les angles sont tronqués par des facettes également inclinées sur les trois faces adjacentes. L'inclinaison sur les trois arêtes de l'angle solide est aussi la même, et comme ces arêtes sont parallèles aux axes, chaque facette est également inclinée sur les trois axes; d'après cette condition, on obtiendrait un octaèdre si on les prolongeait jusqu'à intersection mutuelle. Ces cristaux (*fig.* 16) sont donc une combinaison du *cube,* forme *dominante*, avec l'octaèdre.

On rencontre des cristaux octaédriques (fluorure de calcium, spinelle, cuivre oxydulé (*fig.* 17), dont les douze *arêtes* sont remplacées par des

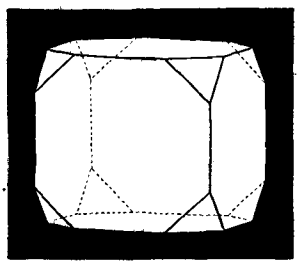


Fig. 16.

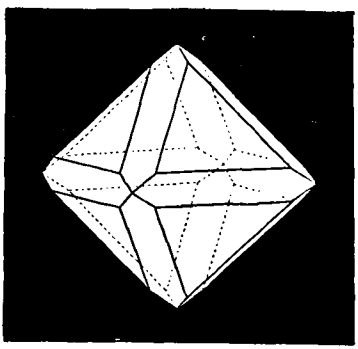


Fig. 17.

plans également inclinés sur les faces adjacentes. Ces plans, qui forment *troncature* sur les arêtes, vont rencontrer deux des axes à la même distance, et sont parallèles au troisième ($a : a : \infty a$). Si on les prolongeait jusqu'à intersection mutuelle, on obtiendrait un dodécaèdre. Un octaèdre dont les douze arêtes sont remplacées par des modifications tangentes est donc une combinaison de l'octaèdre et du dodécaèdre.

On comprend, d'après les exemples précédents, ce qu'il faut entendre par la combinaison de deux ou d'un plus grand nombre de *formes sim-*

ples. De plus, chaque forme simple conservant dans la combinaison sa position et sa symétrie par rapport aux axes, on conçoit que *les modifications doivent être symétriques*.

La symétrie de la forme extérieure est mise en évidence par les phénomènes qui dépendent de la cohésion (dureté des faces, clivage), et aussi par ceux qui se rapportent à la marche de la lumière.

Les cristaux du système cubique se comportent en général comme des milieux homogènes, lorsqu'ils sont traversés par un rayon lumineux, et ne lui font éprouver que la réfraction simple.

On doit remarquer que la symétrie extérieure des cristaux de ce système n'entraîne en aucune façon l'égalité dans les dimensions des faces d'une même forme simple.

Il arrive souvent que ces faces acquièrent, soit par accident et par suite de la position du cristal au moment de sa formation, soit par toute autre cause, un développement très-différent; mais dans toutes ces variations apparentes l'inclinaison mutuelle des facettes reste constante (1).

Ainsi, l'angle de deux faces de l'octaèdre, qui se coupent suivant une de ses arêtes, est de 109° 28′; pour le cube, cet angle est de 90°, et pour le dodécaèdre il est de 120°.

Les inclinaisons des facettes, dans les quatre autres formes simples, peuvent être déterminées par le calcul, lorsqu'on connaît les coefficients m et n.

Ces coefficients peuvent avoir des valeurs numériques différentes ; mais il résulte de la théorie d'Haüy, et l'expérience prouve que ce sont toujours des nombres simples, tels que 1, 2. 3, etc. Une loi semblable se reproduira dans tous les systèmes de cristallisation.

On trouve aussi facilement l'inclinaison mutuelle des faces qui, dans une combinaison, appartiennent à des formes simples différentes. Réciproquement, quand l'observation a fait connaître les angles, la trigonométrie ou la géométrie analytique conduisent à la valeur des *paramètres* qui déterminent la position de chacune des facettes.

FORMES HÉMIÉDRIQUES.

Deux formes susceptibles de se combiner appartiennent au même système cristallin. Or, parmi les cristaux de *cuivre gris*, on en rencontre avec la forme (*fig.* 18), et, parmi ceux du borate de magnésie, on en trouve de la forme (*fig.* 19).

Dans les unes et dans les autres, les faces s sont au nombre de quatre.

(1) Il faut donc bien comprendre que dans la notation on indique, non les trois distances réelles et absolues auxquelles les faces vont couper les axes, mais le rapport de grandeur qui existe entre elles; $(a : a : 3a)$ représentera toujours un octaèdre pyramidé, quelle que soit la valeur de a.

Si elles se répétaient dans les huit angles trièdres formés par les intersections des trois axes, on devrait y reconnaître l'octaèdre.

Ici les facettes alternatives ont disparu. En prolongeant jusqu'à inter-

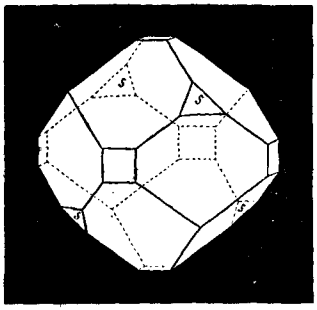


Fig. 18.

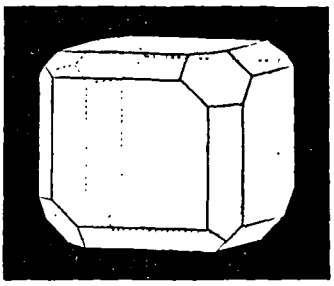


Fig. 19.

section mutuelle celles qui subsistent, on forme un *tétraèdre* régulier qui se présente aussi isolé. Ce tétraèdre est une forme dissymétrique, qu'on rattache au système régulier, en le faisant dériver de l'octaèdre par la suppression des faces alternatives (*fig.* 20).

Cette forme n'a que la moitié du nombre des faces de l'octaèdre dont elle dérive ; pour ce motif, on la désigne, ainsi que les formes obtenues

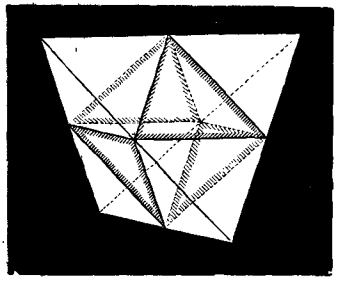


Fig. 20.

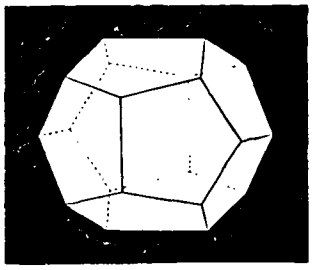


Fig. 21.

par un procédé semblable, sous le nom de *formes hémiédriques*. Sa notation est $\frac{1}{2}(a : a : a)$.

On rencontre encore quelques cristaux *hémiédriques* dont les formes se rattachent d'une manière analogue à l'une des formes simples du système. Tel est, par exemple, le dodécaèdre pentagonal (*fig.* 21), qu'on appelle aussi *pyritoèdre*, parce que c'est une forme fréquente de la pyrite.

Les faces de ce solide sont des pentagones symétriques; il ne faut donc pas le confondre avec le dodécaèdre régulier. On le fait dériver par hémiédrie du cube pyramidé.

Les formes complètes, ou qui ne sont pas hémiédriques, sont désignées, par opposition, sous le nom de *formes homoédriques*.

(Pour l'explication physique de l'hémiédrie, nous renvoyons à un Mémoire de M. Delafosse sur les formes hémiédriques.)

DEUXIÈME SYSTÈME. — SYSTÈME TÉTRAGONAL, OU SYSTÈME DU PRISME A BASE CARRÉE.

Ce système est caractérisé par trois axes qui se coupent à angles droits; deux de ces axes sont de même espèce, le troisième est d'espèce différente. Nous allons appliquer cette définition à un octaèdre droit à base carrée, forme qu'on peut prendre pour la forme fondamentale du second système.

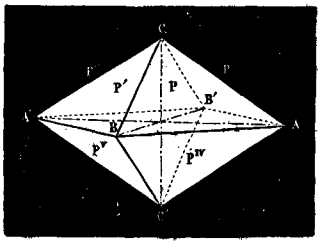


Fig. 22.

En examinant différents cristaux de molybdate de plomb ou de tungstate de plomb qui se rencontrent en octaèdres (*fig.* 22), il est facile de reconnaître que ces octaèdres ne sont pas réguliers. En effet, les angles de P avec P′,

de P′ avec P″,

de P″ avec P‴,

de P^{IV} avec P^{V},

sont de 90° 40′, tandis que l'inclinaison des faces P sur P^{IV},

P′ sur P^{V}, etc.,

est de 131° 30′. En se fondant sur ces remarques, on peut démontrer par le calcul que les axes AA′, BB′ contenus dans le plan horizontal sont égaux, et que l'axe vertical CC′ est plus grand dans un certain rapport. Les faces sont des triangles isocèles, tandis que les faces de l'octaèdre régulier sont des triangles équilatéraux.

Il existe une symétrie complète autour d'un axe (qui est ici vertical); mais cette symétrie n'existe pas autour des deux autres. En d'autres termes, si l'on fait tourner le cristal autour du premier de ces trois axes, les droites aboutissant aux sommets qui se présentent à l'observateur sont les arêtes d'angles dièdres parfaitement égaux; et en faisant, au contraire, tourner le cristal autour de l'un des deux autres axes, on rencontre des angles dièdres différents.

Si l'on porte ensuite son attention sur les angles solides, on voit que chacun d'eux est formé de quatre angles plans. En appelant *angles solides semblables* ou *de même espèce* des angles solides formés par l'assemblage d'angles plans égaux, il est clair que les deux angles solides C et C′ sont semblables entre eux, et que les quatre angles A, A′, B, B′ sont aussi semblables entre eux et différents des angles C et C′. Par conséquent, lorsqu'on fait tourner le cristal autour de l'axe CC′, les angles solides qui se présentent à l'observateur sont tous semblables; en faisant, au contraire, tourner le cristal autour de l'un des deux autres axes, on rencontre des angles solides différents.

Si l'on joint par des droites les angles opposés de l'octaèdre qui sert de forme fondamentale, on voit que ces axes sont rectangulaires, que deux d'entre eux sont égaux, que le troisième n'est pas égal aux deux autres; de sorte que chaque face va rencontrer deux des axes à une distance quelconque a, et le troisième à une autre distance c, laquelle n'a aucun rapport commensurable nécessaire avec a.

La notation de cette forme est donc $(a : a : c)$. L'axe c est désigné sous le nom d'*axe principal :* on le place dans une position verticale; les deux autres sont appelés *axes secondaires :* on tourne ordinairement l'un d'eux vers l'observateur. Les axes secondaires sont de même espèce, et l'axe principal est d'espèce différente. On appelle *base*, la section du cristal faite par un plan mené par les axes secondaires. Dans l'octaèdre fondamental de ce système, la base est un carré.

Le rapport de grandeur de l'axe principal aux axes secondaires varie d'une série cristalline à l'autre : ainsi, pour le molybdate et le tungstate de plomb, ce rapport $= \sqrt{2,47}$, et pour le tungstate de chaux, il est $= \sqrt{1,1}$. Dans une même série, ce rapport est constant. Quelque variées que soient les formes dérivées, il forme entre elles un lien qui les ramène à une sorte d'unité. Il peut donc servir à distinguer les corps ou à les rapprocher, établir leur dissemblance ou leur *isomorphisme*.

Les formes simples du système tétragonal sont :

1° Les octaèdres à base carrée, savoir :

L'octaèdre fondamental $(a : a : c)$ (*fig.* 23).

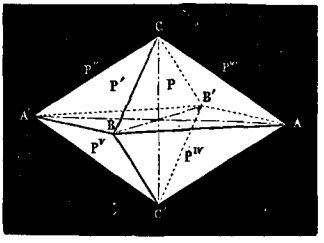


Fig. 23.

Les octaèdres à base carrée du premier ordre, dont les faces rencontrent les axes secondaires aux mêmes points que celles de la forme fondamentale, et qui sont seulement plus aigus ou plus obtus $(a : a : mc)$.

m désigne ici des nombres simples, tels que 1, 2, 3, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$.

Les octaèdres à base carrée du *second ordre*, dont les faces formeraient troncature sur les arêtes *terminales* (on appelle ainsi celles qui aboutissent aux sommets) des octaèdres du premier ordre.

Ces octaèdres ont exactement la même forme que les précédents; ils ne peuvent en être distingués que lorsqu'ils se présentent en combinaison, parce qu'alors on reconnaît que leurs faces sont placées autrement par rapport aux axes. Chacune d'elles est parallèle à l'un des axes horizontaux $(a : \infty\, a : mc)$.

On peut aisément faire dériver les octaèdres du premier et du second ordre de l'octaèdre fondamental par une construction analogue à celle que nous avons indiquée en parlant de la dérivation des formes dans le système régulier; seulement ici la construction ne doit pas se répéter,

parce que la disposition des faces n'est la même qu'autour de l'axe principal.

2° Les faces terminales parallèles aux axes secondaires ($\infty\ a : \infty\ a' : c$).

Ces faces dérivent de l'octaèdre fondamental, en supposant que les axes secondaires croissent jusqu'à l'infini, sans cesser d'être égaux; l'axe principal restant invariable, l'octaèdre se réduit à deux plans parallèles.

On ne trouve jamais les faces terminales isolées, mais toujours comme troncatures aux sommets des octaèdres (*fig.* 24), ou comme bases des prismes droits à base carrée.

3° Les prismes droits à base carrée (*fig.* 25) du premier ordre ($a : a : \infty\ c$) et du deuxième ordre ($a : \infty\ a : \infty\ c$).

Le prisme du premier ordre dérive de l'octaèdre, en supposant que

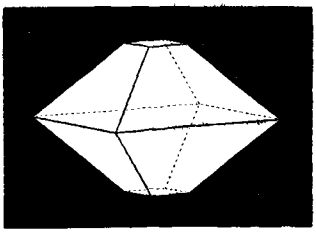


Fig. 24.

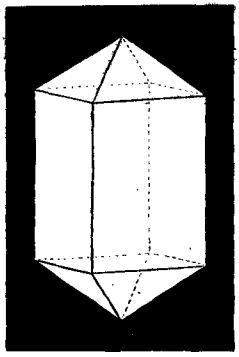


Fig. 25.

l'axe principal augmente jusqu'à l'infini, les deux axes secondaires restant invariables; le prisme du second ordre dérive de la même manière de l'octaèdre du second ordre.

Ces prismes, construits comme l'indique la notation, seraient ouverts aux deux extrémités. On ne les rencontre jamais seuls. A leurs sommets se trouvent toujours, soit les faces terminales, soit des octaèdres. Il en est de même pour les formes simples suivantes.

4° Le di-octaèdre, formé de deux pyramides à 8 faces réunies base à base ($a : na : mc$). Il ne se trouve jamais isolé. On le rencontre en combinaison : par exemple, dans l'idocrase.

5° Les prismes à 8 pans ($a : na : \infty\ c$).

FORMES HÉMIÉDRIQUES.

La pyrite de cuivre cristallise en tétraèdres irréguliers qui dérivent de l'octaèdre ($a : a : c$), comme le tétraèdre régulier dérive de ($a : a : a$).

COMBINAISONS DES FORMES.

Nous donnons quelques exemples de formes cristallines complexes, avec la notation de chacune des formes simples qui en font partie.

PREMIER EXEMPLE. — Combinaison de l'octaèdre fondamental et du prisme droit du premier ordre.

Bi-arséniate ou biphosphate de potasse (*fig.* 26). L'angle des pans du prisme est de 90°. C'est donc un prisme à base carrée.

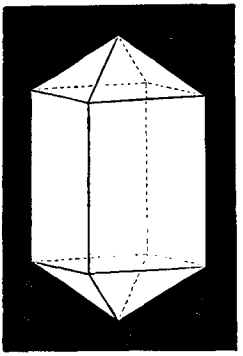


Fig. 26.

L'inclinaison de deux des faces de la pyramide est de 122° 16′.

L'inclinaison d'une de ces faces sur l'un des pans du prisme est de 133° 12′. D'où il suit que l'inclinaison d'une face de la pyramide supérieure sur une face de la pyramide inférieure est de $2\,(133° 12' - 90°) = 86° 24'$.

L'octaèdre, dont les arêtes *latérales* sont ici modifiées par les pans du prisme, est donc bien un octaèdre, symétrique seulement autour d'un axe parallèle aux arêtes du prisme.

On calculerait facilement le rapport de longueur de l'axe c aux axes a; on trouverait 0,664 ou $\sqrt{0,4409}$.

Le zircon se présente sous la même forme; l'axe vertical $= \sqrt{0,4101}$, en prenant la longueur des autres pour unité.

L'étain oxydé cristallise de même; son axe vertical $= \sqrt{0,434}$.

On a vu que le molybdate de plomb se rencontre en octaèdre; mais cet octaèdre est souvent modifié par le prisme droit et par les faces basiques (*fig.* 27).

DEUXIÈME EXEMPLE. — Dans le cyanure de mercure (*fig.* 28), nous trou-

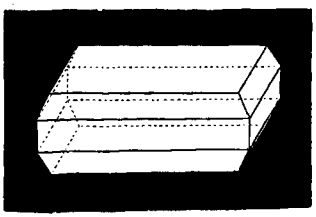


Fig. 27.

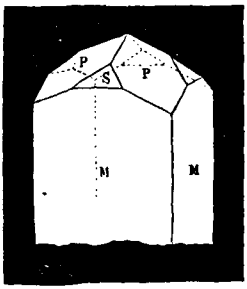


Fig. 28.

vons une combinaison de l'octaèdre fondamental $P = (a : a : c)$, d'un

octaèdre plus aigu du second ordre S = (a : ∞a : 2 c), et d'un prisme droit du second ordre M = (a : ∞a : ∞c) (1).

TROISIÈME EXEMPLE. — Sulfate d'argent et d'ammoniaque, séléniate d'argent et d'ammoniaque, chromate d'argent et d'ammoniaque (*fig.* 29).

o Octaèdre à base carrée;

M Prisme droit du deuxième ordre;

d Prisme droit du premier ordre;

P Faces basiques.

o : *d* = 127° 13′ dans le sulfate (2);

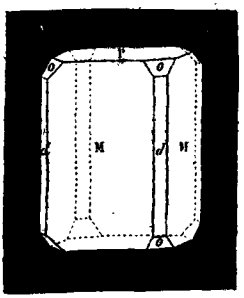


Fig. 29.

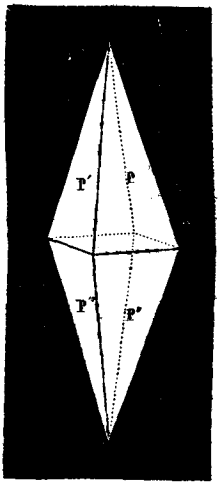


Fig. 30.

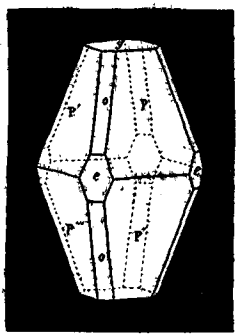


Fig. 31.

= 127° 16′ dans le séléniate;

= 127° 46′ dans le chromate.

QUATRIÈME EXEMPLE. — Sulfate de nickel, séléniate de nickel, séléniate de zinc (*fig.* 30 et 31).

P : P′ = 97° 4′
P : P″ = 138° 56′ } dans le séléniate de nickel.

Dans le sulfate de nickel, P : P″ = 139° 17′;

Dans le séléniate de zinc, P : P″ = 138° 53′.

Dans la figure 31 :

P Forme fondamentale (a : a : c);

o Octaèdre du deuxième ordre (a : ∞a : c);

e Prisme droit du deuxième ordre (a : ∞a : ∞c);

g Faces terminales (∞a : ∞a : c).

(1) On s'est borné à représenter dans la figure la moitié supérieure du cristal. Cela suffit; car, dans toutes les formes homoédriques, chaque face a une face parallèle; et, dès lors, la forme du sommet supérieur fait connaître complétement celle du sommet inférieur.

(2) Pour éviter les longueurs, au lieu de dire : l'inclinaison de la face *o* sur la face *d* = 127° 13′, on écrit *o* : *d* = 127° 13′.

Les cristaux du second système cristallin ne sont point homogènes dans toutes les directions. Ils ont une élasticité variable, qui détermine, d'une part, des inégalités dans les clivages, et, d'autre part, les phénomènes de la *double réfraction à un axe*. L'axe principal est l'axe de double réfraction.

TROISIÈME SYSTÈME. — SYSTÈME HEXAGONAL OU RHOMBOÉDRIQUE.

Les formes de ce système sont, comme celles du système tétragonal, parfaitement symétriques autour d'un axe principal. Mais elles en diffèrent en ce que leur contour présente 6, 12, 24 faces, tandis que, dans le dernier, on en trouve seulement 4, 8 ou 16.

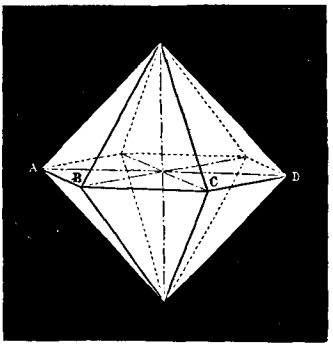


Fig. 32.

On est conduit ainsi à les rapporter à quatre axes, dont trois sont égaux entre eux et se coupent dans un même plan sous des angles de 60°, tandis que le quatrième, de valeur différente, leur est perpendiculaire.

Les principales formes simples de ce système sont :

1° Le dodécaèdre hexagonal pris pour forme fondamentale (*fig.* 32). Toutes ses faces sont des triangles isocèles; sa notation est ($a : a : \infty a : c$). C'est qu'en effet chacune des arêtes horizontales de ce dodécaèdre rencontre deux des axes à la même distance a, et est parallèle au troisième.

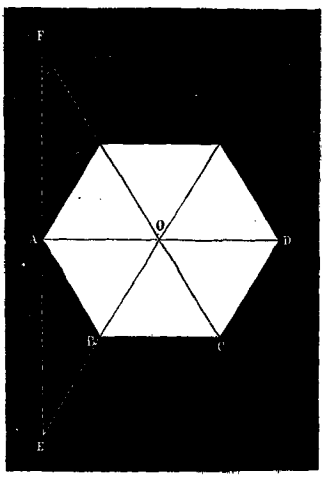


Fig. 33.

Les dodécaèdres dérivés ($a : a : \infty a : mc$) du premier ordre, et les dodécaèdres dérivés ($2a : a : 2a : mc$) du deuxième ordre.

En menant par chacune des arêtes terminales d'un dodécaèdre du premier ordre un plan également incliné sur les deux faces qui contiennent l'arête, on obtient le dodécaèdre correspondant du second ordre. Chacune des faces de ce dodécaèdre coupe l'un des axes secondaires du dodécaèdre du premier ordre à une distance du centre égale à OA, et les deux autres axes secondaires à des distances OE, OF, doubles de OA (*fig.* 33).

2° Les faces terminales basiques ($\infty a : \infty a : \infty a : c$), qui sont parallèles au plan des trois axes secondaires. Elles n'existent jamais seules.

3° Les prismes à 6 pans du premier ordre ($a : a : \infty\, a : \infty\, c$), les prismes du deuxième ordre ($2a : a : 2a : \infty\, c$).

Ces prismes doivent toujours être limités, soit par des faces terminales, soit par des dodécaèdres.

Cette remarque s'applique aux formes suivantes :

4° Les didodécaèdres ($a : na : pa : mc$).

5° Les prismes à 12 pans ($a : na : pa : \infty\, c$.)

PREMIER EXEMPLE. — Cristal de roche (*fig.* 34), combinaison d'un prisme à 6 pans avec le dodécaèdre hexagonal.

DEUXIÈME EXEMPLE. — Chaux phosphatée, plomb phosphaté (*fig.* 35).

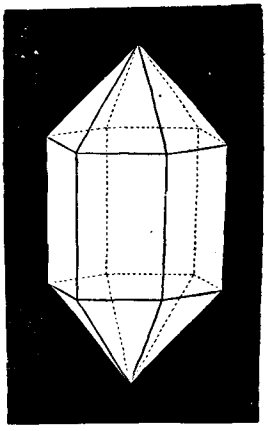


Fig. 34.

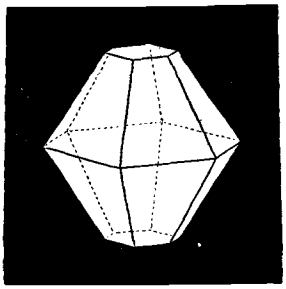


Fig. 35.

Dans ces deux substances, les angles correspondants sont égaux; dans l'une et dans l'autre, on trouve pour la valeur de l'axe principal $\sqrt{0{,}54}$, en prenant pour unité celle des trois axes secondaires.

FORMES HÉMIÉDRIQUES.

Les formes *hémiédriques* de ce système se rencontrent plus fréquemment que les formes qui ont toutes leurs faces. Les principales sont :

1° Les rhomboèdres ;

2° Les scalénoèdres.

En supprimant les faces alternatives de la pyramide supérieure du dodécaèdre (*fig.* 36) et les faces de la pyramide inférieure qui leur sont parallèles, et prolongeant les autres jusqu'à intersection mutuelle, on obtient le rhomboèdre (*fig.* 37), (fer oligiste, carbonate de chaux, nitrate de soude), lequel est compris sous six faces qui sont des *rhombes*.

L'axe principal joint deux angles solides opposés, S, S, dont chacun est formé par la réunion de trois angles plans égaux, caractère qui n'appartient pas aux six autres angles solides. Les axes secondaires joignent les

milieux des arêtes latérales opposées. Il faut remarquer que ces arêtes ne sont pas dans un même plan; mais les trois axes secondaires sont égaux et contenus dans un même plan.

En supprimant dans le dodécaèdre les faces que nous avons conser-

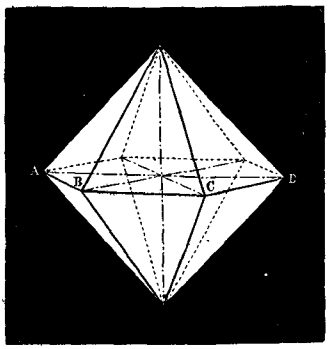


Fig. 36.

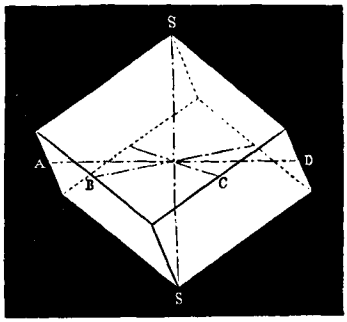


Fig. 37.

vées pour la construction précédente, et prolongeant jusqu'à intersection les faces que nous avons supprimées, on obtient un rhomboèdre en tout semblable au premier, et qui n'en diffère que par sa position relativement aux axes. On l'appelle rhomboèdre du deuxième ordre.

On désigne le rhomboèdre fondamental du premier ordre par

$$\tfrac{1}{2}(a : a : \infty a : c),$$

celui du second ordre par

$$\tfrac{1}{2}(a' : a' : \infty a' : c).$$

De ces rhomboèdres on peut faire dériver d'autres rhomboèdres plus aigus ou plus obtus. Leur notation est :

$$\tfrac{1}{2}(a : a : \infty a : mc),$$
$$\tfrac{1}{2}(a' : a' : \infty a' : mc).$$

Le rhomboèdre $\frac{1}{2}(a' : a' : \infty a' : \frac{1}{2} c)$ est appelé *premier rhomboèdre obtus*.

$\frac{1}{2}(a : a : \infty a : \frac{1}{4} c)$ représente le *deuxième rhomboèdre obtus;*

$\frac{1}{2}(a' : a' : \infty a' : 2c)$, le *premier rhomboèdre aigu;*

$\frac{1}{2}(a : a : \infty a : 4c)$, le *deuxième rhomboèdre aigu.*

Les rhomboèdres se trouvent souvent combinés entre eux, avec les faces basiques et avec les prismes à 6 ou 12 pans.

Premier exemple. — Corindon (*fig.* 38), rhomboèdre et faces basiques. Les faces basiques sont dominantes.

Sulfure de mercure (*fig.* 38). Tantôt les faces basiques prédominent, tantôt le développement des faces est si égal, qu'on prendrait au premier aspect la combinaison pour un octaèdre.

Deuxième exemple. — Sulfophosphate de soude (*fig.* 39).

C'est une combinaison d'un rhomboèdre avec son premier rhomboèdre obtus et avec les faces basiques qui sont très-prédominantes.

Troisième exemple. — Argent antimonié sulfuré (*fig.* 40).

Combinaison du rhomboèdre $\frac{1}{2}(a : a : \infty a : c)$ avec un prisme à 6 pans.

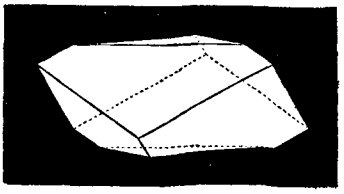


Fig. 38.

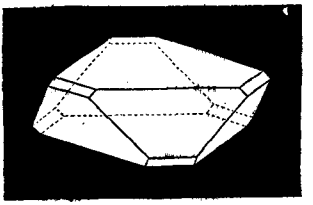


Fig. 39.

Les *scalénoèdres* (*fig.* 41) (carbonate de chaux) sont compris sous douze triangles scalènes. Ils dérivent, par hémiédrie, du didodécaèdre.

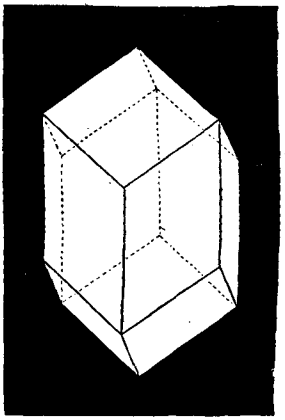


Fig. 40.

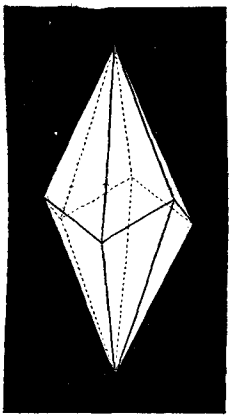


Fig. 41.

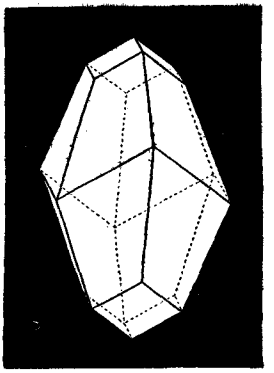


Fig. 42.

On les rencontre souvent combinés avec les rhomboèdres (*fig.* 42) (carbonate de chaux), ou avec des prismes.

Les cristaux du système rhomboédrique offrent la double réfraction à un axe comme ceux du système tétragonal.

Le quartz a offert le premier les phénomènes de polarisation rotatoire que M. Biot a retrouvés depuis dans diverses dissolutions de sucre, d'acide tartrique, etc., dans l'essence de térébenthine.

On peut appliquer cette propriété à l'analyse des sucres.

QUATRIÈME SYSTÈME. — SYSTÈME RHOMBIQUE, OU SYSTÈME PRISMATIQUE RECTANGULAIRE DROIT.

Ce système est caractérisé par trois axes inégaux, perpendiculaires l'un sur l'autre.

L'octaèdre qui sert de forme fondamentale dans ce système est un octaèdre à base *rhombe* (*fig.* 43 et 44) dont les axes rectangulaires n'ont

aucun rapport de longueur nécessaire, ce qu'exprime la notation

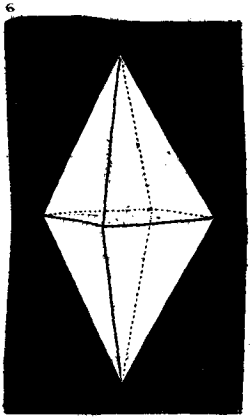


Fig. 43.

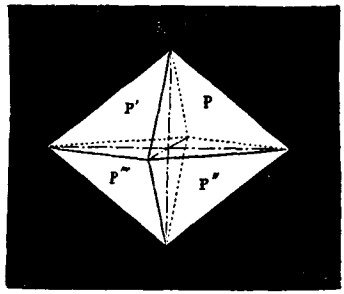


Fig. 44.

$(a:b:c)$. Telle est la forme du soufre cristallisé par voie de dissolution et du soufre natif. Pour cette substance on trouve :

$P : P' = 106° 38'$

$P : P_1' = 84° 58'$, P_1' est la face parallèle à P'''.

$P : P'' = 143° 17'$.

On peut faire dériver de l'octaèdre fondamental d'autres octaèdres qui seront encore à base rhombe,

1° *En prolongeant l'un quelconque des axes de manière à le rendre double, triple, et en laissant les deux autres constants.* On place, dans chacun des huit angles trièdres que les axes forment en se coupant, une facette qui va rencontrer ces droites aux trois distances :

$a \quad b \quad mc$

ou $a \quad nb \quad c$

ou $pa \quad b \quad c$

et l'on obtient ainsi le nouvel octaèdre ;

2° *En faisant varier à la fois, et indépendamment l'un de l'autre, deux des axes et en laissant le troisième invariable.* On achève la construction comme on vient de l'expliquer.

Si l'un des facteurs m, n, p, est infini, on tombe sur un prisme *vertical*, ou sur un prisme *horizontal ;* dans le dernier cas, on indique ordinairement si les arêtes de ce prisme sont parallèles à la plus grande ou à la plus petite des diagonales de la base, c'est-à-dire au plus grand ou au plus petit des deux axes horizontaux.

Si deux des facteurs m, n, p, sont indéfinis, on obtient deux faces parallèles entre elles et parallèles l'une et l'autre au plan des deux autres axes.

Ces faces, et les prismes que nous venons d'indiquer, n'existent jamais seuls. On rencontre toujours ces formes combinées entre elles ou avec des octaèdres.

COMBINAISON DES FORMES.

PREMIER EXEMPLE. — Sulfate d'argent, séléniate d'argent, sulfate de soude anhydre, séléniate de soude anhydre (*fig.* 45 et 46).

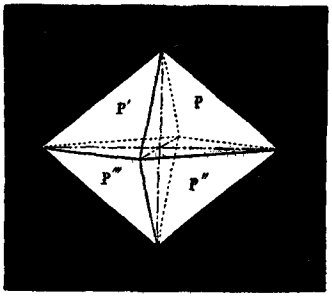


Fig. 45.

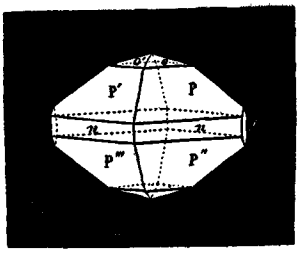


Fig. 46.

P octaèdre à base rhombe $\left\{\begin{array}{l} P : P' = 135° 41' \\ P : P'' = 123° 43' \\ P' : P'' = 105° 42' \end{array}\right\}$ dans le sulfate de soude.

P : P' = 134° 22' dans le séléniate de soude ;
= 136° 20' dans le sulfate d'argent ;
= 135° 42' dans le séléniate d'argent.

d $(a : \infty b : \infty c)$;

n $(a : b : \infty c)$;

o $(a : b : \frac{1}{3} c)$.

DEUXIÈME EXEMPLE. — Sulfate de magnésie, sulfate de zinc, sulfate de nickel (1) (*fig.* 47 et 48).

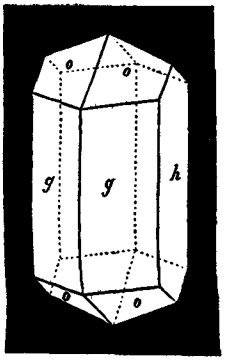


Fig. 47.

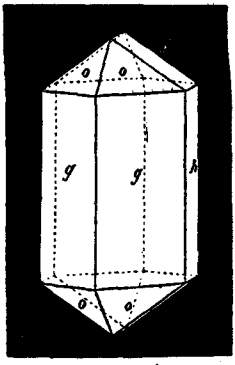


Fig. 48.

o Octaèdre fondamental $(a : b : c)$;

(1) Ce sulfate de nickel ne contient pas la même quantité d'eau que le sulfate qui cristallise dans le système tétragonal.

g Prisme vertical $(a : b : \infty c)$;
h Faces verticales isolées $(a : \infty b : \infty c)$;
f Prisme horizontal $(a : \infty b : c)$.

TROISIÈME EXEMPLE. — Sulfate, séléniate, chromate, manganate de potasse (*fig.* 49).

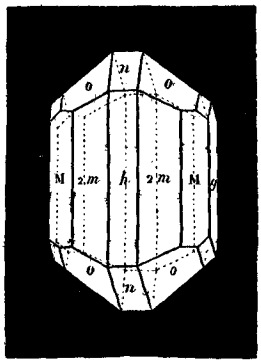


Fig. 49.

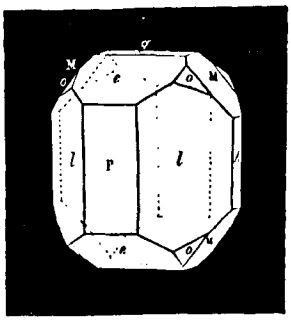


Fig. 50.

o $(a : b : c)$;
n $(\infty a : b : c)$;
M $(a : b : \infty c)$;
h $(\infty a : b : \infty c)$;
$2m (a ; 2b : \infty c)$;
g $(a : \infty b : \infty c)$.

QUATRIÈME EXEMPLE. — Perchlorates et permanganates de potasse et d'ammoniaque (*fig.* 50).

On trouve M : M = 103° 58′ dans le perchlorate de potasse;
= 103° dans le permanganate de potasse;
= 102° 20′ dans le perchlorate d'ammoniaque;
= 103° dans le permanganate d'ammoniaque;
$l : l$ = 101° 19′ dans le perchlorate de potasse;
= 101° 40′ dans le permanganate de potasse;
= 102° 4′ dans le perchlorate d'ammoniaque;
= 102° dans le permanganate d'ammoniaque.

CINQUIÈME EXEMPLE. — Sulfates de baryte, de strontiane, de plomb (*fig.* 51).

M Prisme horizontal parallèle à la plus grande diagonale $(\infty a : b : c)$;
O Prisme horizontal parallèle à la plus petite diagonale $(a : \infty b : c)$;
P Faces isolées verticales parallèles à la petite diagonale $(a : \infty b : \infty c)$.

SIXIÈME EXEMPLE. — Carbonate de baryte (*fig.* 52).

M Prisme vertical $(a : b : \infty c)$;
P Prisme horizontal $(a : \infty b : c)$;
h Faces isolées verticales $(a : \infty b : \infty c)$.

On trouve aussi ce corps, ainsi que le carbonate de strontiane, le carbonate de chaux (aragonite) et le carbonate de plomb, sous la forme (*fig.* 53).

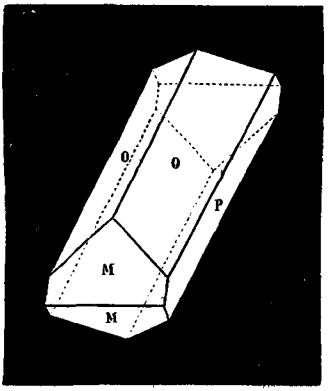


Fig. 51.

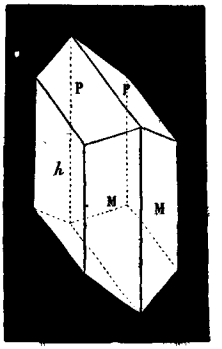


Fig. 52.

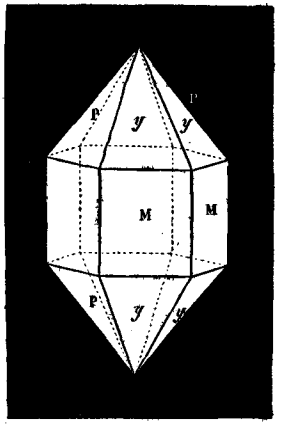


Fig. 53

y Octaèdre à base rhombe ($a : b : c$).

Les autres faces sont les mêmes que dans la figure précédente.

Pour tous ces corps les valeurs des axes sont sensiblement les mêmes.

Les cristaux de ce système et des deux systèmes suivants jouissent de la double réfraction à deux axes.

CINQUIÈME SYSTÈME. — SYSTÈME MONOKLINOÉDRIQUE. — SYSTÈME PRISMATIQUE RECTANGULAIRE OBLIQUE.

Les formes fondamentales de ce système sont les mêmes que les formes du système rhombique; on les rapporte, comme celles-ci, à trois axes inégaux, mais on ne peut plus prendre ces axes rectangulaires, et il en résulte un aspect entièrement différent, qu'un exemple fera mieux reconnaître.

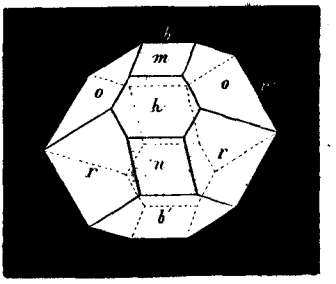


Fig. 54.

En examinant la forme de l'oxalate neutre de potasse (*fig.* 54), on y retrouve au premier abord la symétrie du système rhombique.

Les faces *o* et *r* formeraient un octaèdre ($a : b : c$);

Les faces *m* et *n* seraient ($\infty a : b : c$);

La face *h* serait ($\infty a : b : \infty c$),

Et la face *b* serait ($\infty a : \infty b : c$).

34221

Mais dans cette hypothèse les angles de o et b, et de r et b', devraient être égaux; on trouve :

$o : b = 106° 54'$;

$r : b' = 129° 10'$.

De même, $o : h = 113° 20'$;

$r : h = 129° 14'$.

Et ces angles devraient aussi être égaux si l'oxalate de potasse appartenait au système rhombique.

Admettons qu'on prolonge les faces o et r jusqu'à intersection, et qu'on supprime toutes les autres. L'octaèdre ainsi formé ne sera pas régulier; car l'angle $o : r'$ diffère de $o : r$.

Ce ne sera pas un octaèdre à base carrée, car $o : r'$ diffère de $o : o$.

Ce ne sera pas un octaèdre à base rhombique, car l'angle $o : o$ diffère de l'angle $r : r$.

Si l'on joint les angles opposés par des droites, les trois axes ainsi menés sont inégaux, et de plus ne sont pas rectangulaires.

L'un d'eux est perpendiculaire sur le plan des deux autres qui se coupent sous un angle de 69° 5'. (Cette inclinaison des deux axes change d'une série cristalline à l'autre.) Pour regarder le cristal, on le place ordinairement de manière que l'un des deux axes obliques soit vertical, que l'autre axe oblique soit dans un plan vertical dirigé de l'avant à l'arrière, et que par suite le troisième axe soit horizontal et dirigé de gauche à droite.

Les faces o et r de l'octaèdre vont rencontrer les axes à même distance, et néanmoins ne sont pas égales entre elles.

Il résulte de cette inégalité, ou dissymétrie, qu'une moitié d'octaèdre, par exemple les deux faces antérieures o et les deux faces postérieures qui leur sont parallèles, peuvent exister seules dans une combinaison, sans que l'autre moitié r y apparaisse nécessairement.

De même, et pour la même raison, les deux faces parallèles m peuvent exister sans que l'autre moitié du prisme horizontal formée par les faces n se présente en même temps.

Le cinquième système est donc caractérisé par l'apparition d'hémi-octaèdres, d'hémiprismes (d'où vient le nom d'*hémiprismatique* qu'on lui a quelquefois donné), souvent isolés, mais qui peuvent exister, comme dans l'oxalate de potasse, avec d'autres hémi-octaèdres, d'autres hémiprismes, comme on l'a montré plus haut. On les distingue sans peine, même dans ce cas, des octaèdres et des prismes ordinaires.

D'après les observations précédentes, on reconnaîtra immédiatement que le soufre cristallisé par fusion (*fig.* 51) appartient au cinquième système; car M : P = 85° 54'. Ainsi la base P n'est pas perpendiculaire sur les faces du prisme M. De plus, les faces antérieures t également inclinées sur P, et les faces postérieures t également inclinées sur P', forment un hémi-octaèdre. Ces deux caractères suffisent pour montrer que les trois axes ne sont pas rectangulaires.

Enfin, les deux faces M sont également inclinées sur *d*, ce qui prouve qu'un plan bissecteur de l'angle de ces deux faces est perpendiculaire

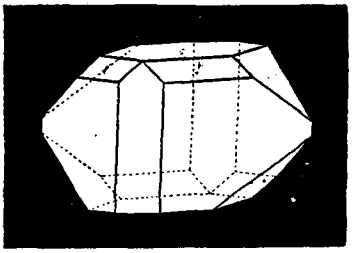


Fig. 55.

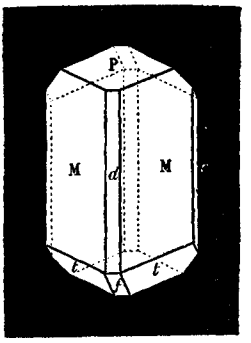


Fig. 56.

aux deux faces *d* et partage le cristal en deux parties symétriques. L'axe qui va de gauche à droite est donc perpendiculaire sur le plan des deux autres.

On remarque aussi, dans le même système, l'arséniate et le phosphate neutre de soude (*fig.* 56);

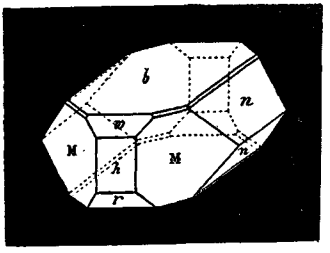


Fig. 57.

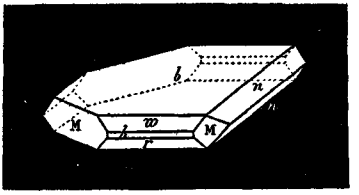


Fig. 58.

L'acide tartrique (*fig.* 57 et 58).

SIXIÈME SYSTÈME. — SYSTÈME TRIKLINOÉDRIQUE. — SYSTÈME DU PRISME OBLIQUE NON SYMÉTRIQUE, OU A BASE DE PARALLÉLOGRAMME OBLIQUANGLE.

Ce système est caractérisé par trois axes obliques et dissemblables.

De quelque manière qu'on mène un plan bissecteur dans une forme du sixième système, les deux moitiés ne sont pas symétriques.

Si l'on trouvait dans une combinaison huit facettes pouvant former un octaèdre, ces facettes devraient même être regardées comme formant quatre groupes distincts, dont chacun serait formé de deux faces parallèles entre elles.

Ces groupes sont distincts, puisque les faces de chacun d'eux sont inégalement inclinées sur les trois plans menés par les axes, ou encore sur les faces terminales, les plans de prismes, etc.

On ne peut donc rapporter un pareil octaèdre, et les formes qui en dérivent, qu'à trois axes inégaux et obliques. La forme fondamentale sera toujours l'octaèdre dissymétrique dont nous venons de parler. On rencontrera rarement cet octaèdre entier; souvent on trouvera un quart d'octaèdre, c'est-à-dire seulement deux faces parallèles : telle est, par exemple, la face P et la face qui est parallèle (*fig.* 59).

Les formes simples sont ici, comme dans le système précédent, des octaèdres dérivés, des prismes, et des faces terminales.

Il faut remarquer que, dans ce système, tous les prismes seront des *hémiprismes*, tandis que, dans le système précédent, les prismes parallèles à la diagonale oblique de la base apparaissent entiers. Exemple : les faces *n* dans l'acide tartrique, qui appartient au cinquième système, sont éga-

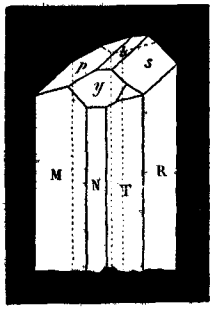


Fig. 59.

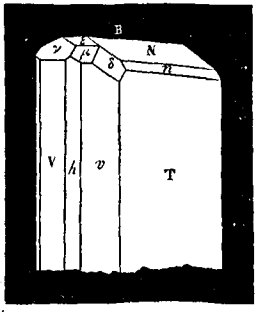


Fig. 60.

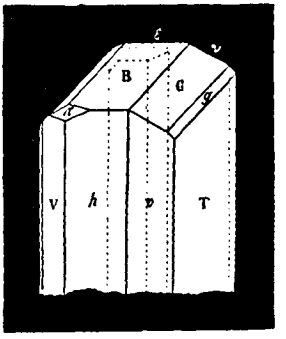


Fig. 61.

lement inclinées sur les faces terminales supérieures et inférieures ; tandis que dans l'acide paratartrique (*fig.* 59) on a :

$$\left.\begin{array}{l} s : b = 147^{\circ}\ 56' \\ p : b = 153^{\circ}\ 54' \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} M : N = 129^{\circ}\ 51' \\ T : N = 152^{\circ}\ 54' \end{array}\right\}$$

Voyez encore les figures 60 et 61 qui représentent le quadroxalate de potasse.

DIMORPHISME, POLYMORPHISME.

On a cru, pendant longtemps, que les corps ayant la même composition chimique devaient *nécessairement* cristalliser de la même manière. Cette règle, qui sert de base à la minéralogie, présente quelques exceptions, qui constituent le *dimorphisme* et le *polymorphisme*.

Il a été prouvé d'abord que l'aragonite et la chaux carbonatée, qui ont la même composition chimique, cristallisent sous deux formes incompatibles, appartenant à deux systèmes cristallographiques différents. Le carbonate de chaux a donc été considéré comme un corps dimorphe.

Ces observations se sont étendues à d'autres corps. Toutefois les sub-

stances qui peuvent affecter deux ou plusieurs formes incompatibles ne sont pas nombreuses, et constituent des exceptions aux règles qui établissent des relations constantes entre la forme cristalline et la composition chimique.

Les variations de forme que l'on observe dans une même substance, et qui sont assez profondes pour amener des changements de systèmes cristallins, entraînent quelquefois des différences dans toutes les propriétés physiques de cette substance : ainsi la dureté, la densité, l'éclat, la solubilité, les caractères optiques, etc., peuvent éprouver aussi des modifications.

Voici la liste des principales substances dimorphes connues jusqu'à présent.

Soufre, carbone (diamant et graphite), oxyde de titane (rutile et brookite), fer oligiste, pyrite de fer (pyrite cubique, et pyrite blanche, cristallisant en prismes droits rhomboïdaux), chaux carbonatée (spath d'Islande, cristallisant en rhomboèdres, et aragonite, cristallisant en prismes droits rhomboïdaux), fer carbonaté, plomb carbonaté, acide arsénieux, oxyde d'antimoine, sulfate de magnésie, sulfate de zinc, sulfate de nickel, séléniate de zinc, séléniate de nickel, mellitate d'ammoniaque.

Les corps dimorphes peuvent facilement passer d'une forme à l'autre, sous l'influence de la chaleur : ainsi, lorsqu'on expose à une légère chaleur le sulfate de nickel qui cristallise en prismes droits rhomboïdaux, et qu'on brise au bout de quelque temps ces cristaux, dont la forme extérieure n'est pas changée, on les trouve composés de petits octaèdres à base carrée. (M. MITSCHERLICH.)

VARIATIONS DES FORMES SECONDAIRES.

On doit à Beudant des observations intéressantes sur les causes qui peuvent déterminer des variations dans les formes secondaires qu'affecte un même corps en cristallisant. Ce savant a constaté d'abord que la température de la dissolution, surtout lorsqu'elle s'élève au-dessus de 100°, exerce une grande influence sur le mode de cristallisation d'un corps.

Ainsi, tandis qu'une dissolution d'alun, saturée à 100°, donne, en se refroidissant, des cristaux octaédriques, la même dissolution produit en vase clos, à des températures supérieures à 100°, des dodécaèdres réguliers ou des trapézoèdres.

L'état électrique d'une dissolution exerce une action sur la nature des formes d'un cristal.

L'introduction de corps étrangers dans une dissolution peut aussi modifier les formes cristallines : ainsi une dissolution d'alun pur, qui, par l'évaporation, donne des octaèdres, ne donne que des cubes, lorsqu'on y introduit de l'acide borique, des traces de carbonates alcalins ou terreux, de l'alumine en gelée, etc.

Il existe un grand nombre de sels qui présentent des modifications comparables à celles de l'alun, lorsqu'on fait varier la nature et la température de leur dissolution.

Les substances minérales cristallisées qu'on trouve dans la nature sont soumises aussi à des variations de formes qui paraissent dépendre des milieux où elles se sont produites, ce qui permet souvent de reconnaître l'origine de certains minéraux à la simple inspection des formes cristallines qu'ils présentent. (BEUDANT.)

DÉTERMINATION DE LA FORME D'UN CRISTAL.

Pour déterminer exactement la forme d'un cristal, on cherche d'abord à reconnaître quelle est la forme primitive de ce cristal ; l'examen attentif de l'ensemble des caractères de symétrie et de dyssymétrie qu'il présente suffit, en général, pour montrer à quel système cristallin il appartient.

Quand ce système est le système régulier, on définit complétement le cristal en énumérant les formes, simples, dominantes ou secondaires, qui le composent ; mais pour les autres systèmes, il faut connaître les axes de chacune de ces formes en grandeur et en direction. Ces données ne peuvent s'obtenir par des mesures directes ; on les calcule, par des formules trigonométriques, en fonction des angles, qu'on peut mesurer immédiatement sur le cristal.

La forme générale des cristaux, même de ceux qui appartiennent au système régulier, est souvent tellement modifiée par le développement anormal de certaines faces, qu'on ne peut la reconnaître que par la mesure des angles. Nous ne citerons qu'un exemple très-simple d'irrégularités de ce genre.

On rencontre souvent des cristaux d'alun avec la forme (*fig.* 62), qui est due à ce que deux faces alternatives de l'octaèdre et les deux faces qui leur sont parallèles ont pris plus de développement que les autres. Cet octaè-

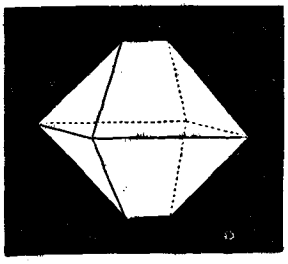


Fig. 62.

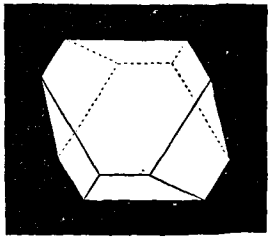


Fig. 63.

dre, ainsi modifié, prend le nom d'*octaèdre cunéiforme*. D'autres fois, l'accroissement des cristaux d'alun s'arrête presque complétement sur deux faces parallèles et continue sur toutes les autres ; de sorte que ces cristaux présentent la forme, (*fig.* 63) qui ne paraît pas appartenir au sys-

tème régulier ; mais si l'on mesure les angles, on obtient pour chacun d'eux 70° 32', ouson supplément, ce qui fait immédiatement reconnaître l'octaèdre régulier.

On mesure les angles que forment entre elles les faces des cristaux au moyen d'instruments appelés *goniomètres*. Nous décrirons les deux principaux.

Le *goniomètre par application* (*fig.* 64), souvent appelé *goniomètre de Haüy*, se compose d'un demi-cercle divisé et de deux alidades AB, CD, qui passent par son centre. L'une de ces alidades, AB, a une direction invariable et correspond au zéro de la division du limbe ; l'autre, CD, est mobile autour du centre du cercle. Pour mesurer un angle dièdre, on applique une de ses faces sur l'alidade fixe, et l'on change la position du cristal en faisant mouvoir l'autre alidade jusqu'à ce qu'elle s'applique exactement sur la seconde face de l'angle dièdre. Cet angle est évidemment mesuré par l'écartement des deux alidades, dont on lit la valeur sur le cercle divisé. Comme on opère le plus souvent sur des cristaux assez petits, les alidades portent des coulisses qui permettent de raccourcir autant qu'on veut les deux branches OA, OC, afin de faciliter le placement du cristal.

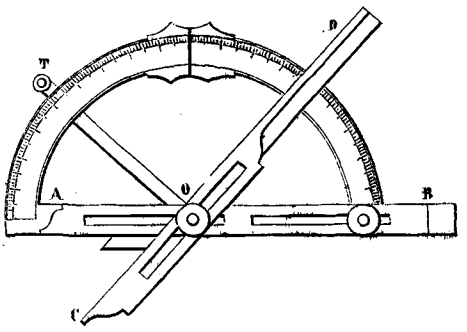


Fig. 64.

De plus, comme les cristaux font souvent partie d'un morceau de gangue ou d'une masse d'autres cristaux, les deux moitiés du demi-cercle gradué peuvent se rabattre l'une sur l'autre au moyen d'une charnière. L'application des alidades étant effectuée, on enlève le cristal et l'on ramène le quart de cercle à sa première position, où on le fixe à l'aide de la tige OT.

Pour obtenir avec cet instrument des mesures d'une certaine exactitude, il faut satisfaire à deux conditions assez difficiles à réunir : l'arête de l'angle qu'on veut mesurer doit être perpendiculaire au plan de l'instrument, et l'application des alidades sur les deux faces doit être très-exacte.

Le *goniomètre de Wollaston* ou *goniomètre à réflexion*, est un instrument susceptible d'une plus grande précision ; sa construction repose sur le principe suivant.

Soit ABC (*fig.* 65) la section faite dans le cristal par un plan perpendiculaire à l'arête de l'angle dièdre qu'il s'agit de déterminer ; l'angle plan ABC mesure cet angle dièdre, c'est donc lui qu'il faut évaluer. M représentant une *mire* éloignée, si l'on place l'œil très-près de AB, à 1 cen-

timètre environ, on verra l'image de M réfléchie sur la face miroitante du cristal, dans le voisinage du point B ; cette image paraîtra dans la direction BN, prolongement de OB. Si une autre mire N se trouve placée à peu près dans cette direction, on conçoit qu'on puisse arriver, en faisant tourner le cristal autour de l'arête qui se projette en B, à établir la coïncidence de l'image de M avec cette seconde mire. L'œil étant supposé immobile, admettons qu'on fasse tourner le cristal autour de l'arête B, de manière à amener la face BC dans la direction BC' ; on verra l'image de M réfléchie sur la face BC dans le voisinage du point B; cette image viendra coïncider exactement avec la mire N vue directement quand BC sera dans la position de BC', *prolongement* de AB. Donc, si l'on a un moyen de mesurer l'angle CBC', qui a été décrit par la face AB du cristal, on aura le supplément de l'angle cherché ABC.

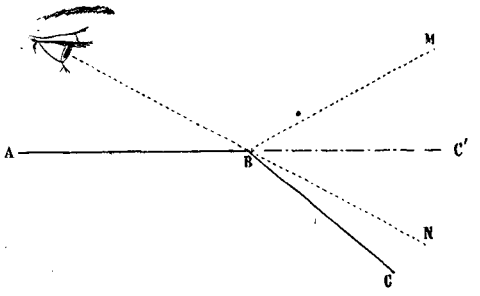


Fig. 65.

Voici comment le goniomètre de Wollaston réalise ces conditions. Cet instrument se compose d'un limbe de cuivre LL gradué sur sa tranche, et porté par un axe horizontal O (*fig.* 66) qu'on peut faire tourner au moyen de la virole A ; l'axe O est creux et porte dans son intérieur un

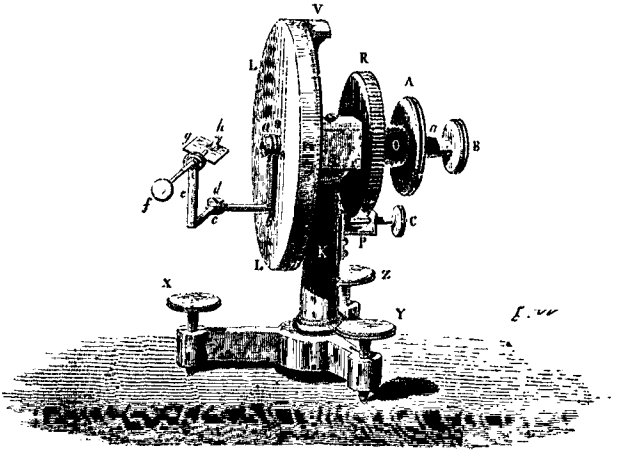


Fig. 66.

autre axe *aa* qu'il entraîne avec lui quand on tourne la virole A, mais qu'on peut faire mouvoir isolément en tournant la virole B. Le cristal est fixé avec de la cire molle sur une petite lame de cuivre *g* fixée à un

système de plusieurs pièces à mouvements rectangulaires porté par l'axe *aa*, et qui permet de faire varier la position du cristal dans toutes les directions et d'une quantité aussi faible qu'on le désire.

On choisit pour mires deux lignes horizontales d'un édifice éloigné de 60 à 80 mètres, par exemple, la crête d'un toit se détachant sur le ciel et une arête d'une fenêtre du rez-de-chaussée. Le plan du limbe doit être parfaitement vertical ; on y arrive en l'alignant sur les lignes verticales que présente l'édifice, ce que les vis calantes X, Y, Z permettent de faire aisément.

Il faut, de plus, que le plan du limbe soit perpendiculaire aux lignes de mire et que l'arête de l'angle dièdre soit parallèle à ces mêmes lignes. On satisfait à cette double condition de la manière suivante. On place d'abord le plan du limbe et l'arête du cristal à peu près dans les positions qu'ils doivent occuper ; puis on fait varier la position du cristal jusqu'à ce que l'image de la mire supérieure, vue par réflexion dans l'une des faces, soit parallèle à la mire inférieure vue directement ; cela prouve déjà que cette face est perpendiculaire au plan du limbe. On répète la même opération pour l'autre face, et l'on conçoit qu'on n'obtiendra le parallélisme qu'autant que cette autre face sera perpendiculaire au plan du limbe, et que ce plan sera perpendiculaire aux lignes de mire.

Le cristal étant ainsi placé, on tourne la virole A de manière à amener le zéro du limbe à coïncider avec le zéro du vernier V que porte un bras fixé au support vertical K ; puis on tourne la virole *a* jusqu'à ce que l'image de la mire supérieure vue par réflexion dans l'une des faces coïncide avec la mire inférieure vue directement ; on tourne alors la virole A jusqu'à ce que la même coïncidence s'établisse pour l'image de la mire supérieure vue par réflexion dans l'autre face ; l'angle dont le limbe a tourné est indiqué par la graduation, c'est le supplément de l'angle cherché. Souvent l'instrument est gradué de manière à donner directement cet angle. On peut faire tourner aussi lentement que l'on veut le limbe LL pour l'amener au zéro du vernier, au moyen de la roue à engrenage R fixée à l'axe O et mise en mouvement par le pignon P avec son bouton C.

Le goniomètre de Wollaston permet de mesurer avec précision les angles des plus petits cristaux, pourvu que leurs faces soient suffisamment miroitantes. Cet avantage est d'autant plus précieux, que les petits cristaux sont toujours les plus réguliers. Quand les faces des cristaux ne réfléchissent pas assez nettement la lumière, on est obligé de recourir au goniomètre par application.

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE GÉOLOGIE (1).

L'étude des propriétés de chacune des substances minérales qui entrent dans la composition de l'écorce du globe constitue la branche des sciences naturelles qui a reçu le nom de *Minéralogie*. La *Géologie*, au contraire, s'occupe de la description des grandes masses, composées de diverses espèces minérales, qui constituent les parties connues de la croûte terrestre ; elle établit l'ordre de superposition de ces masses minérales ; elle recherche la manière d'être des minéraux utiles, afin de guider les mineurs dans leurs explorations et leurs travaux ; enfin, elle étudie tous les phénomènes qui se rapportent à la constitution du globe, pour déduire de cet examen l'histoire des révolutions dont il a été le théâtre.

La terre présente la forme d'une sphère renflée à l'équateur et aplatie vers les pôles ; le rayon de l'équateur est de 6,376,851 mètres, et l'aplatissement d'environ 1/305. Le calcul et l'observation ont démontré que la densité moyenne de la terre est environ cinq fois plus grande que celle de l'eau, c'est-à-dire près du double de la densité moyenne de la partie de l'écorce solide que nous connaissons. Ces deux faits portent à admettre que toute la masse du globe a été primitivement fluide, et que, en vertu de la gravité, les matières qui la composent ont dû se ranger, les plus denses au centre, les plus légères à la surface : c'est ainsi qu'à la surface de la terre nous voyons l'air, l'eau et l'écorce minérale disposés concentriquement et dans l'ordre de leurs densités.

L'*atmosphère* est la couche d'air qui environne le globe terrestre. Cette couche n'aurait que 8 kilomètres d'épaisseur si sa densité était constante ; comme celle-ci diminue avec l'intensité de la pesanteur, à mesure que l'on s'éloigne du centre de la terre, cette épaisseur est réellement d'environ 6 myriamètres.

Les *eaux* couvrent près des trois quarts de la surface de la terre, et leur évaporation spontanée alimente les nombreux cours d'eau qui sillonnent l'écorce du globe ; ce sont elles qui ont joué et qui jouent encore le principal rôle dans la formation des terrains de sédiment et de transport.

L'*écorce minérale* du globe est la partie dont l'étude est la plus importante, et dont nous allons nous occuper exclusivement : les masses minérales qui constituent cette écorce portent le nom de *roches*. Ce nom s'applique aux masses minérales non agrégées, comme les sables, aussi bien qu'aux masses compactes, comme les granites.

(1) Plusieurs parties de la chimie exigeant des connaissances de géologie, nous avons cru devoir présenter, dans un chapitre à part, quelques notions élémentaires de cette science.

DIFFÉRENTES ESPÈCES DE ROCHES.

Les *roches simples* ont une composition chimique constante sur une certaine étendue : tels sont les bancs de quarz compacte ou *quarzite*, les diverses roches calcaires, la chaux sulfatée, le sel gemme, certains minerais de fer, les combustibles minéraux, les argiles et les marnes qui forment le passage aux roches composées.

Les *roches composées*, considérées en masse, présentent également une certaine constance de composition que nous pouvons appeler mécanique, c'est-à-dire que l'ensemble d'une même masse présente un mélange mécanique des mêmes minéraux et dans les mêmes proportions. Les roches composées sont dites *granitoïdes*, lorsqu'elles sont formées de minéraux cristallisés; *porphyroïdes*, lorsqu'elles sont composées d'une pâte compacte dans laquelle sont disséminés des cristaux contemporains; *amygdaloïdes*, si ces cristaux sont remplacés par des noyaux ou amandes d'une couleur différente de celle de la pâte. Les roches composées de fragments de roches plus anciennes réunies par un ciment quelconque portent le nom de roches *arénacées :* ce sont des *brèches*, si les fragments sont anguleux ; des *poudingues* ou des *conglomérats*, s'ils sont arrondis et assez gros ; enfin si ces fragments sont à la fois arrondis et très-petits, ils forment les *grès*, qui passent par degrés insensibles aux *argiles* dans lesquelles les fragments élémentaires sont tellement ténus, que la roche produite par leur réunion devient homogène.

ROCHES GRANITOÏDES.

La plus répandue des roches granitoïdes est le *granite*, qui est formé d'un mélange de quarz, de feldspath et de mica, à l'état cristallin. Le quarz est ordinairement en grains blancs ou gris ; le mica, en lames noires, brunes, vertes ou argentines ; le feldspath est blanc ou rose : beaucoup de granites contiennent à la fois deux feldspaths de couleur différente.

Les lames de mica sont quelquefois déposées parallèlement à une même direction, de manière à donner un aspect rubané à la roche, qui prend alors le nom de *gneiss*.

Lorsque le quarz, au lieu d'être en grains, est cristallisé, et que le mica manque complétement, la roche prend le nom de *granite graphique*, ou de *pegmatite*. L'argile nommée *kaolin*, matière première de la fabrication de la porcelaine, résulte le plus souvent de l'altération de cette dernière roche.

L'*hyalomicte*, ou *greisen*, au contraire, est un granite qui ne contient presque pas de feldspath.

Dans certains granites le mica est remplacé par du talc ; le granite prend alors le nom de *protogyne ;* si cette roche devient rubanée, elle constitue le *gneiss talqueux*.

Dans d'autres granites, au contraire, le mica est remplacé par de l'amphibole d'un beau vert, et il s'y trouve ordinairement deux feldspaths blanc et rouge; il en résulte une roche très-belle connue sous le nom de *syénite*.

ROCHES PORPHYROÏDES.

Les porphyres sont composés d'une pâte feldspathique ordinairement rougeâtre, englobant des cristaux de feldspath. Lorsque la pâte renferme aussi des grains ou des cristaux de quarz bipyramidé, la roche prend le nom de *porphyre quarzifère*. Lorsque la pâte devient terreuse, la roche passe aux *porphyres argileux*. Lorsque les cristaux disparaissent, la roche prend le nom de feldspath compacte, ou *pétrosilex*, et de feldspath résinite, ou *pechstein*, si la pâte prend en outre un éclat résineux.

ROCHES TRACHYTIQUES.

Les *trachytes* sont des roches composées de feldspath orthose vitreux en petits cristaux, formant une pâte âpre au toucher, remplie de cellules tapissées de petits cristaux, et souvent associée à du feldspath albite.

La présence du quarz en grains ou en cristaux dans les trachytes constitue les *porphyres trachytiques*, analogues aux porphyres quarzifères.

La *dômite* est une variété particulière de trachytes à grains très-fins, friable et très-âpre au toucher, qui forme une partie du Puy-de-Dôme et des sommets environnants.

Les terrains trachytiques sont associés, dans quelques localités, avec des roches vitreuses, grises ou verdâtres et globuleuses, qui portent les noms de *perlites* ou *perlstein*, avec une roche vitreuse, à cassure conchoïde, d'un vert noirâtre très-foncé, dite *obsidienne* : la pierre ponce est de l'obsidienne devenue fibreuse par le passage d'une multitude de bulles qui l'ont traversée verticalement.

Enfin, on doit rapporter aux roches trachytiques la *phonolite*, ou *klingstein*, roche à la fois tabulaire et schisteuse, à cassure esquilleuse, remarquable par sa grande sonorité.

ROCHES AMPHIBOLIQUES.

Les *diorites* sont des roches composées d'amphibole vert ou noir, et de feldspath albite lamelleux en cristaux ordinairement maclés, présentant alors un angle rentrant obtus. Quand ces cristaux sont disséminés dans une pâte verdâtre, la roche est un *porphyre dioritique* : c'est à cette classe qu'appartiennent en général les *ophites*, ainsi que les *amygdaloïdes* et les *variolites*, qui sont pour la plupart des *diorites amygdaloïdes*.

Par la disparition des cristaux d'albite, les diorites passent aux *amphibolites* qui sont généralement schisteuses, et qui, lorsqu'elles sont compactes, prennent le nom de *cornéennes*, ou *ophanites*.

ROCHES PYROXÉNIQUES.

La *dolérite* est composée de pyroxène vert ou noir et de feldspath chatoyant ou labrador; à l'état porphyroïde, elle constitue les *mélaphyres*.

Les *basaltes* diffèrent des mélaphyres en ce que la pâte ne renferme pas de cristaux isolés de labrador, et sont ordinairement caractérisés par la présence de grains cristallins de péridot, d'un jaune verdâtre. Les *trapps* sont des roches compactes et noirâtres comme les basaltes, mais dont les éléments sont indiscernables.

La *lherzolite* est une roche à cassure esquilleuse, formée exclusivement de pyroxène d'un vert assez clair.

ROCHES HYPERSTHÉNIQUES, DIALLAGIQUES, ETC.

L'*hypérite* est une roche composée de feldspath labrador et d'hypersthène : c'est, à proprement parler, une espèce de dolérite.

L'*euphotide* est une roche composée de diallage et de feldspath compacte ou jade.

La *serpentine* seule forme souvent des masses considérables dans le sein de la terre.

ROCHES MICACÉES.

Le *schiste micacé*, ou *micaschiste*, est une roche schisteuse composée de quarz et de mica, qui passe par degrés insensibles au gneiss.

ROCHES TALQUEUSES.

Le *schiste talqueux* est une roche schisteuse composée de quarz et de talc, qui est fréquemment associée à des roches verdâtres connues sous le nom de *chlorite*, *pierre ollaire*, etc.

ROCHES DE QUARZ.

Le quarz compacte, ou *quarzite*, forme des couches puissantes dans certains terrains; lorsqu'il est noir, il prend le nom de quarz lydien, ou *kieselschiefer*.

Le quarz *silex* se trouve surtout en rognons dans les terrains de craie.

ROCHES CALCAIRES.

Les roches calcaires sont très-répandues sur la surface du globe, et présentent un grand nombre de variétés, dont les principales sont :

Les *calcaires saccharoïdes*, ou *marbres statuaires*, cristallins, généralement blancs ou peu colorés.

Les *calcaires compactes*, qui fournissent des marbres d'ornement, des pierres lithographiques, etc., ont une cassure esquilleuse, conchoïde ou terreuse, et sont fréquemment colorés en jaune, rouge, gris ou noir, par des oxydes de fer ou des matières bitumineuses.

Les *calcaires oolithiques*, très-abondants dans quelques formations secondaires, ont reçu ce nom parce qu'ils sont formés de petits grains ronds soudés ensemble, offrant une certaine analogie avec des œufs de poisson.

Les *calcaires crayeux* sont blancs, terreux, friables et très-abondants dans les terrains crétacés.

Les *calcaires siliceux* sont blancs, compactes, et se trouvent surtout dans les terrains tertiaires.

Les *calcaires bitumineux* sont compactes, terreux, plus ou moins colorés en brun, et exhalent une forte odeur de bitume.

Les *calcaires marneux* sont des calcaires terreux, intimement mélangés d'argile, qui se délitent facilement à l'air ; lorsqu'ils contiennent la moitié environ de leur poids d'argile, ils passent aux *marnes*.

Toutes les roches calcaires indiquées ci-dessus font une vive effervescence à froid avec les acides.

Enfin, nous rangerons parmi les roches calcaires la *dolomie*, qui est un carbonate double de magnésie et de chaux.

LAVES.

La composition n'est pas le seul fait qui imprime aux masses minérales des caractères assez nets et assez constants pour justifier des dénominations particulières. Quelquefois certains modes de formation donnent aux roches un caractère indélébile, quelle que soit du reste leur composition : telles sont les roches volcaniques actuelles ou laves, et les roches arénacées.

Les *laves*, très-fluides au moment de leur épanchement sur les contreforts des volcans, se présentent pour cette raison en nappes généralement assez minces, bulleuses, scoriacées, étirées, quelquefois même tordues. Quand elles sont très-bulleuses, on les appelle *scories ;* ce sont des *lapilli* lorsqu'elles se présentent en petits fragments, et des *cendres* quand elles sont en poussière fine.

ROCHES ARÉNACÉES.

Nous avons vu plus haut que, relativement à leur structure, les roches arénacées se divisent en brèches, poudingues ou conglomérats, grès, argiles et marnes. Voici les plus importantes de ces roches sous le rapport de la composition :

La *grauwacke* est une roche à grains en général assez fins, composée de fragments de roches anciennes, quarz, granite, porphyre, schistes argileux et micacés, réunis par un ciment de schiste argileux ou d'argile. Cette roche, grise ou rouge, appartient aux terrains de transition ; elle renferme souvent assez de mica pour devenir schisteuse, et prend alors le nom de *psammite*.

Le *grès houiller* est analogue à la grauwacke ; il est seulement à grains plus grossiers, et son ciment est toujours terreux.

Le *grès rouge* se compose de galets de roches anciennes empâtées dans un ciment argileux et sablonneux, coloré par de l'oxyde rouge de fer.

Le *grès bigarré* à grains fins, à ciment sablonneux et ferrugineux, renfermant quelquefois des noyaux assez gros de quarz, est ordinairement bigarré de rouge et de gris verdâtre.

Le *grès vert,* composé de grains siliceux réunis par un ciment le plus souvent calcaire ou marneux, est placé à la partie inférieure du terrain crétacé, et se fait remarquer par la grande quantité de points verts qu'il renferme.

Le *grès de Fontainebleau,* placé à la séparation des terrains tertiaires inférieur et moyen, est composé de grains siliceux réunis par un ciment calcaire ou siliceux.

La *molasse* est une roche des terrains tertiaires les plus récents, composée de galets de quarz, de paillettes de mica, de particules d'argile, de débris et de moules de coquilles agglomérés par un ciment calcaire.

L'*arkose* est un grès composé d'éléments de feldspath et de quarz, que l'on rencontre fréquemment à la séparation des terrains cristallins et des terrains sédimentaires.

Les *marnes* et les *argiles,* étant le produit de dépôts boueux, existent dans presque tous les terrains.

D'après ce que nous venons de dire, on voit que l'on peut diviser les roches en deux grandes classes.

Les premières, d'une composition chimique généralement simple, telles que les calcaires, les grès, les argiles, se présentent en couches régulières qu'on peut subdiviser en assises plus ou moins épaisses. Leur nature et leur stratification dénotent évidemment l'action sédimentaire des eaux : en effet, les unes, telles que les argiles, les sables coulants ou agglutinés, les grès, les poudingues, ont été visiblement formées par voie de transport mécanique; les autres, telles que les calcaires et les tufs siliceux, de même nature que les dépôts actuellement formés par les sources minérales, ont dû nécessairement être déposées par voie chimique au fond d'un liquide qui les tenait en dissolution. Les roches de cette première classe ont reçu le nom générique de roches *sédimentaires, neptuniennes* ou *stratifiées :* elles englobent souvent des débris organiques, végétaux ou animaux, réduits à l'état *fossile,* c'est-à-dire dont la substance propre a été détruite et remplacée par des substances minérales.

La seconde classe comprend les roches analogues, par leurs caractères minéralogiques et par la forme des masses qu'elles constituent, aux laves vomies par les volcans modernes. Ces roches sont cristallines, rarement stratifiées, et affectent des formes massives; elles renferment des

minéraux que l'on retrouve non-seulement dans les produits volcaniques, mais encore dans les fourneaux de nos usines; souvent elles ont produit, au contact des roches sédimentaires qu'elles traversent, des altérations analogues à celles qui résultent d'une forte chaleur. On les désigne sous les noms de roches *cristallines*, roches *non stratifiées*, roches *ignées*, roches *plutoniennes* ou d'*épanchement*.

Les dépôts sédimentaires sont assez souvent horizontaux, cependant on les voit, en beaucoup de pays, disloqués et inclinés; de plus, leur élévation, dans plusieurs chaînes de montagnes, démontre qu'ils ont dû être soulevés. Ces soulèvements de certaines parties du globe, qui n'ont pu avoir lieu sans de grandes perturbations dans la distribution des eaux à la surface, se lient en outre à des éruptions ignées. Il y a donc en géologie trois séries de faits très-distincts, savoir : 1° les dépôts par sédimentation; 2° les émissions de roches ignées; 3° les soulèvements ou oscillations de la croûte du globe.

1° TERRAINS SÉDIMENTAIRES.

Le caractère spécial et distinctif des terrains de la série sédimentaire est la stratification, c'est-à-dire la division en couches. Chacune de ces couches est elle-même généralement subdivisée en assises, ou lits distincts par des variations de couleur, de texture ou de composition, et dont les plans de séparation sont parallèles à ceux de la couche. Cette stratification est un fait inhérent à l'origine des dépôts sédimentaires; un dépôt formé dans les eaux, soit par précipitation mécanique, soit par précipitation chimique, doit nécessairement se faire par lits successifs et parallèles.

L'horizontalité des couches est une autre conséquence nécessaire du mode de formation des dépôts sédimentaires, bien qu'elle semble contredire un grand nombre d'observations. On voit donc que, toutes les fois que la stratification d'un dépôt sera sensiblement inclinée, ce dépôt aura été dérangé de sa position primitive. Le fait de ces dislocations devient, d'ailleurs, évident par les divergences qui se manifestent fréquemment dans la stratification des masses sédimentaires superposées. Ainsi, lorsque les plans de stratification des diverses couches sont parallèles, on dit que la stratification est *concordante*, et l'on peut supposer que leur ensemble a été déposé dans les mêmes eaux; mais lorsque cet ensemble présente une ou plusieurs séries de couches dont les surfaces de séparation sont diversement inclinées les unes par rapport aux autres, on dit que la stratification est *discordante*, et l'on doit nécessairement admettre que ces divers dépôts discordants ont été séparés les uns des autres par des mouvements de la croûte du globe, c'est-à-dire qu'ils appartiennent à des formations distinctes.

La silice, le calcaire et l'argile, tantôt purs, tantôt mélangés entre

eux, constituent la presque totalité des dépôts sédimentaires; ces couches alternent avec des roches de transport ou d'agrégation, et quelques autres substances beaucoup moins répandues, telles que le carbone, le gypse et certains minerais de fer. Une composition aussi simple semble s'opposer à la distinction des divers terrains sous le rapport minéralogique. Il existe cependant des caractères différents pour une même roche dans ses diverses positions géologiques, qui sont faciles à saisir lorsqu'on considère l'ensemble du terrain, en faisant abstraction de toutes les exceptions de détail. Ainsi les calcaires inférieurs, compactes, esquilleux ou saccharoïdes, souvent caractérisés par la présence du mica, du diallage, du carbone, etc., se distinguent sans peine des calcaires compactes, lithographiques, oolithiques ou crayeux des formations suivantes, qui eux-mêmes ne peuvent être confondus avec les calcaires grossiers, siliceux ou marneux des terrains de sédiment supérieurs. Les grès et les argiles présentent des différences analogues. La présence et l'abondance plus ou moins considérable du carbone, du sel gemme, de la chaux sulfatée, etc., donnent souvent des indications très-précises sur l'âge et la nature du terrain qui les renferme. En un mot, les caractères minéralogiques considérés isolément ne suffisent pas pour faire reconnaître un terrain; leur ensemble peut seul en indiquer la nature.

Les débris organiques que renferment si fréquemment les dépôts sédimentaires donnent aussi des indications très-précieuses pour les explorations géologiques, bien que le nombre des fossiles que l'on peut regarder comme caractéristiques, c'est-à-dire comme appartenant exclusivement à une formation, soit très-restreint; mais il en est des fossiles comme des autres animaux : c'est surtout en considérant leur ensemble qu'on peut arriver à de justes appréciations.

Du reste, la superposition et la continuité des couches sont les seuls caractères que l'on puisse regarder comme infaillibles pour les formations sédimentaires. Les caractères minéralogiques et zoologiques ne viennent qu'en seconde ligne; mais s'ils sont nettement tranchés et d'un accord constant dans leurs indications, il en résulte des données que l'on peut également considérer comme certaines.

Une *formation* sédimentaire est, d'après ce que nous venons de dire, l'ensemble des couches déposées dans l'intervalle de temps qui a séparé deux révolutions successives du globe.

Les caractères distinctifs d'une formation indépendante sont :

1° Les caractères de gisement et de stratification : une formation indépendante peut reposer presque indistinctement sur toutes celles qui l'ont précédée, et présente avec elles, ainsi qu'avec les formations récentes qui la recouvrent, des discordances de stratification plus ou moins fréquentes.

2° Les caractères de composition : car, malgré les nombreuses anomalies qui peuvent se présenter, une formation a presque toujours des caractères de composition qui lui sont propres, soit qu'ils résultent de

la nature même des roches constituantes, soit qu'ils proviennent de substances accidentelles, surtout quand on considère cette formation dans des pays assez rapprochés.

3° Les caractères organiques, soit qu'ils résultent de la présence de certains fossiles qui se rencontrent spécialement dans cette formation ou qui s'y trouvent avec une abondance caractéristique, soit qu'ils proviennent de l'absence totale de ceux qui caractérisent les formations voisines.

En général, deux formations superposées sont distinctement séparées l'une de l'autre, même lorsque leur stratification est concordante, si elles ne se suivent pas immédiatement dans l'échelle géognostique. Dans ce cas, les caractères précédents se modifient nettement à partir d'une ligne déterminée. Mais il n'en est pas généralement ainsi pour deux formations consécutives: on voit alors les couches supérieures de l'une alterner avec les couches inférieures de l'autre, et les caractères minéralogiques et géologiques se fondre et se modifier graduellement, de telle sorte qu'il n'y a changement complet qu'en faisant abstraction d'un ensemble de couches plus ou moins considérable.

Les formations se subdivisent en étages qui peuvent différer entre eux par une composition tout à fait distincte, ou seulement par l'inégal développement de certaines roches. Ces étages peuvent se diviser eux-mêmes en assises et les assises en couches.

La dénomination de *terrain* a une acception plus large que celle de formation. Un terrain peut comprendre plusieurs formations qui seront réunies entre elles par des analogies plus ou moins marquées, de telle sorte que les terrains représentent les intervalles qui se sont écoulés entre les grandes révolutions du globe; tandis que les formations qui subdivisent ces intervalles seront isolées entre elles par des révolutions qui, sans modifier aussi complétement la configuration des mers et des masses continentales, auront cependant amené des discordances de stratification, la génération de roches différemment caractérisées et des changements notables dans la série organique.

Si l'on cherche à établir dans la série sédimentaire les plus larges subdivisions possibles, on reconnaît que deux terrains paraissent plus propres que tous les autres à remplir ce rôle d'horizons géognostiques. Le premier est le terrain houiller, caractérisé par une quantité considérable de carbone, par un grand développement de roches arénacées et par des débris organiques, surtout des végétaux, très-nombreux et très-distincts; ce terrain, étant généralement exploité, est d'ailleurs mieux connu qu'aucun autre, et les discordances de stratification qui l'isolent presque constamment des terrains inférieurs et supérieurs démontrent en outre qu'il est placé entre deux des principales révolutions du globe. En second lieu, se trouve le terrain crétacé, qui est à la fois très-développé et très-bien caractérisé sous le rapport minéralogique comme sous le rapport zoologique. Les caractères tranchés de ces deux terrains

ont déterminé, dès la naissance de la géologie, la subdivision des terrains sédimentaires en terrains de transition, terrains secondaires et terrains tertiaires.

La série des *terrains de transition,* qui comprend le terrain houiller et tous les terrains inférieurs jusqu'aux terrains primitifs, est principalement composée de schistes, de roches d'agrégation et de calcaires cristallins, qui prennent souvent les couleurs sombres et la structure schisteuse qui semble caractériser la majeure partie de ces dépôts; ceux-ci sont, en outre, remarquables par les dislocations et les contournements qu'ils ont éprouvés : caractère facile à expliquer d'ailleurs, puisque ces dépôts, étant plus anciens, ont dû nécessairement être affectés par toutes les oscillations de la croûte terrestre qui ont eu lieu pendant les périodes suivantes. Les êtres organisés commencent à se développer dans cette période, et l'on y voit, outre de nombreux végétaux, des animaux placés au bas de l'échelle organique, tels que les encrines, les productus, les trilobites, les nautiles, les orthocères, etc.

La série des *terrains secondaires* embrasse tous les dépôts compris entre la limite supérieure du terrain houiller et la limite supérieure du terrain crétacé; cette série est la plus puissante et la plus variée. Les grès, les calcaires, les argiles, en forment presque toute la masse, et les minerais de fer, le gypse, le sel gemme, s'y trouvent en couches et en amas dont l'abondance est souvent caractéristique. Beaucoup de fossiles, tels que les ammonites, les bélemnites, les gryphées, etc., commencent et finissent avec cette période pendant laquelle on voit se développer les animaux vertébrés.

La série des *terrains tertiaires,* qui comprend tous les dépôts supérieurs au terrain crétacé, se compose aussi principalement de calcaire, de grès et d'argile; mais on y remarque la diminution graduelle de l'influence des agents chimiques. Les roches sont moins compactes, les couches ont le plus souvent conservé leur horizontalité, et les débris organiques y sont encore plus nombreux et plus variés que dans la série précédente. On y voit paraître les mammifères, représentés tantôt par des animaux qui n'existent plus, tels que les anoplothériums, les palæothériums, les mastodontes, etc., tantôt par des analogues aux espèces actuelles, tels que les éléphants, les rhinocéros, les hyènes, les ours, les cerfs, etc.; les coquilles marines et fluviatiles y sont en grand nombre, et ne présentent que peu d'analogie avec les coquilles secondaires. Un grand nombre, au contraire, ont leurs analogues dans les espèces actuellement vivantes. Les cérites, les turritelles, les cythérées, les planorbes, les lymnées, etc., sont les plus caractéristiques.

Ces trois grandes divisions des terrains sédimentaires étant établies, nous allons énumérer rapidement chacune des formations qui les composent, en allant de haut en bas, depuis les alluvions qui se forment de nos jours, jusqu'aux terrains primitifs.

ALLUVIONS.

Les *alluvions* modernes, qui continuent à se former chaque jour, sont généralement des sables et des cailloux roulés en couches irrégulièrement stratifiées et meubles.

TERRAINS TERTIAIRES.

Les *terrains tertiaires* ont été subdivisés en trois terrains distincts.

Le *terrain tertiaire supérieur* est encore essentiellement un terrain de transport, et comprend les molasses, et nagelflues des Alpes et de la Suisse, les sables des Landes, les alluvions de la Bresse, etc.

Le *terrain tertiaire moyen* se compose, à la partie supérieure, de dépôts arénacés marins, connus sous le nom de *faluns*, tantôt sableux, et renfermant une multitude de coquilles en partie brisées, tantôt agglomérés par un ciment calcaire; ces derniers couvrent une partie de la Touraine et de la Loire-Inférieure. La partie moyenne se compose d'alternances de couches de calcaires d'eau douce, et de sables avec meulières (Seine-et-Marne); elle renferme fréquemment des lignites dans le midi de la France et de l'Allemagne. Enfin la base de ce terrain est formée par les grès connus sous le nom de *grès de Fontainebleau*.

Le *terrain tertiaire inférieur* se divise également en trois étages. L'étage supérieur, essentiellement composé de marnes avec masses lenticulaires de gypse : c'est à cet étage qu'appartiennent toutes les carrières de pierre à plâtre du bassin de Paris. L'étage moyen est formé de nombreux bancs de calcaire grossier, qui fournissent la pierre à bâtir dans tout le bassin de Paris. Enfin, la base de ce terrain se compose d'argile plastique, qui renferme très-fréquemment des couches de lignites.

TERRAINS SECONDAIRES.

Les *terrains secondaires* comprennent, en allant de haut en bas : le terrain crétacé, le terrain jurassique, le terrain de trias et le terrain pénéen.

TERRAIN CRÉTACÉ.

Le *terrain crétacé* est formé de deux étages : l'étage supérieur, composé ordinairement de couches de craie blanche avec silex en rognons disposé par lits, et de couches sans silex; l'étage inférieur, composé de tufs crayeux ou craie tuffeau, de grès vert, d'argiles, de grès et de sables ferrugineux.

TERRAIN JURASSIQUE.

Le *terrain jurassique* se subdivise en quatre étages : les étages supérieur et moyen se composent d'alternances de calcaires à polypiers et oolithiques et d'argiles; l'étage inférieur se compose également de cal-

caires madréporiques et oolithiques, et au-dessous, de marnes et de calcaires à bélemnites accompagnés quelquefois de lignites; enfin, à la base du terrain se trouve la formation du lias, qui se compose de calcaires à gryphées arquées, de dolomies et de grès.

TERRAIN DE TRIAS.

Le *terrain de trias*, ou *terrain keupérien*, se subdivise en trois étages : la formation des marnes irisées, qui est presque caractérisée par l'abondance des amas de gypse et de sel gemme qu'elle renferme, et dans laquelle on trouve aussi fréquemment des lignites; la formation du muschelkalk, calcaire ordinairement compacte, grisâtre, souvent fétide, magnésien et très-coquillier; enfin, à la base, la formation du grès bigarré.

TERRAIN PÉNÉEN.

Le *terrain pénéen* comprend trois formations distinctes, le grès des Vosges, le zechstein et le grès rouge; mais il est à remarquer que jusqu'ici on n'a jamais rencontré ensemble le zechstein et le grès des Vosges. La formation du grès des Vosges est remarquable en ce qu'on n'y trouve pas de débris organiques comme dans les autres formations secondaires. La formation du zechstein se compose essentiellement des schistes marno-bitumineux, avec de nombreuses empreintes de poissons, et dont quelques lits sont assez riches en cuivre pour être exploités comme minerais de cuivre (Mansfeld, Hesse électorale). La formation de grès rouge située à la base du terrain pénéen se compose d'alternances de grès grisâtres et rougeâtres.

TERRAINS DE TRANSITION.

Les *terrains de transition* présentent également quatre subdivisions, le terrain houiller et les terrains de transition supérieur, moyen et inférieur.

TERRAIN HOUILLER.

Le *terrain houiller* se subdivise lui-même en deux étages : l'étage supérieur, qui constitue le terrain houiller proprement dit, se compose d'alternances de grès et de schistes avec couches intercalées de houille et fréquemment de fer carbonaté; l'étage inférieur se compose de calcaire carbonifère, et de grès renfermant aussi souvent des couches de houille.

TERRAIN DEVONIEN.

Le *terrain de transition supérieur* (terrain du vieux grès rouge des Allemands, terrain devonien des Anglais), se compose principalement de grès rouge et de grauwacke. On lui a aussi donné le nom de terrain an-

thracifère, parce qu'il renferme fréquemment des anthracites (Sarthe, Maine-et-Loire).

TERRAIN SILURIEN.

Le *terrain de transition moyen*, ou *terrain silurien*, se compose de calcaires, de schistes ardoisiers et de grès quarzites.

TERRAIN CAMBRIEN.

Enfin, le *terrain de transition inférieur*, ou *terrain cambrien*, se compose de calcaires compactes et esquilleux, et de schistes argileux.

TERRAINS PRIMITIFS.

Tous les terrains sédimentaires que nous venons d'énumérer reposent sur les terrains primitifs ou ignés, qui ne renferment aucune trace de débris organiques et qui sont composés de roches granitiques.

2° TERRAINS IGNÉS.

Les roches ignées sont, comme nous l'avons dit, généralement cristallines, et composées de divers minéraux soumis à certaines lois d'association; ces minéraux, qui sont en petit nombre, sont le quarz, les feldspaths, le pyroxène, l'amphibole, le mica, le talc, la serpentine, le péridot, le fer oxydulé, etc. Ces divers minéraux sont soumis, dans leurs associations, à des affinités et à des antipathies qui tantôt paraissent inhérentes à leur nature, tantôt semblent résulter de l'état particulier du globe à certaines époques. Comme exemple de cette dernière cause, nous citerons le quarz, qui, étant abondant dans les granites, l'est beaucoup moins dans les porphyres, est très-rare dans les trachytes, et manque complétement dans les laves modernes. Comme exemple d'affinités et d'antipathies minéralogiques, qu'on ne peut guère attribuer qu'à la nature même des minéraux, nous citerons l'affinité du fer oxydulé et de la serpentine, du péridot et du pyroxène dans les basaltes, la répulsion constante du feldspath et du péridot, de l'amphibole et du pyroxène, de l'amphigène et du feldspath. Ces lois d'association font comprendre comment il se fait que le nombre des roches ignées soit si peu considérable, relativement au nombre de celles dont on pourrait supposer l'existence.

Les roches ignées affectent ordinairement des formes massives, non stratifiées; souvent elles constituent seules les groupes ou chaînes de montagnes, mais plus souvent encore elles n'en forment qu'une partie, soit qu'elles en couronnent les crêtes, soit qu'elles apparaissent à leur pied. Les masses ignées, qui se rencontrent superposées isolément à la surface du sol, figurent tantôt des dômes arrondis, tantôt des murailles dentelées et crénelées. Les formes plates et affaissées, affectant la forme

de coulées plus ou moins étendues et couronnant des sommités d'une autre nature, sont également très-fréquentes. Lorsque les masses ignées se sont engagées dans des terrains sédimentaires préexistants, elles se présentent ordinairement sous forme de filons ou masses qui coupent la stratification, et dont la puissance varie depuis quelques décimètres jusqu'à plusieurs centaines de mètres; leurs affleurements, quelquefois difficiles à suivre, se prolongent d'autres fois sous forme de hautes murailles, sur plusieurs lieues de longueur; enfin, on les rencontre quelquefois en masses intercalées dans le sens de la stratification, tantôt avec une telle régularité, qu'on serait tenté de leur attribuer une origine sédimentaire, tantôt avec des renflements, des étranglements et des ramifications qui annoncent leur intercalation postérieure.

En résumé, les terrains ignés sont beaucoup plus remarquables par la forme et la hauteur de leurs masses que par leur étendue superficielle; il en résulte qu'ils présentent rarement des exemples de superposition entre eux qui permettent de déterminer leur âge relatif; et comme d'ailleurs les diverses parties d'un même terrain ne sont pas, en général, contemporaines, l'époque de leur émission ne peut être déterminée que relativement aux dépôts sédimentaires.

La présence des roches ignées est intimement liée aux bouleversements qu'a subis le sol terrestre. Ces roches forment souvent l'axe d'une chaîne de montagnes qui s'est soulevée à travers une série plus ou moins complexe des dépôts sédimentaires; dans ce cas, elles sont, pour ainsi dire, l'axe minéralogique de la chaîne, les terrains sédimentaires se retrouvant dans le même ordre sur chaque versant. D'autres fois, les masses ignées se présentent alignées au pied de la chaîne; mais alors il y a grande probabilité que leur sortie n'est pas contemporaine du soulèvement, et qu'elle n'a eu lieu qu'à la suite de mouvements postérieurs. Dans l'un et l'autre cas, la direction de ces masses sera parallèle à la direction de la chaîne, et par conséquent à celle des couches sédimentaires. Si le soulèvement, au lieu d'avoir eu lieu suivant une ligne droite, ne s'est produit qu'en un seul point de l'écorce du globe, les dépôts sédimentaires superposés auront été soulevés vers ce point central, vers lequel ils convergeront; mais, dans ce cas, les couches, n'ayant point assez d'élasticité pour se prêter à l'extension qu'exige un tel bombement du sol, se sont généralement rompues, en laissant au centre une cavité circulaire à laquelle on a donné le nom de *cratère de soulèvement*. C'est, en général, au centre de ce cratère que se trouvent les roches ignées contemporaines du soulèvement.

ROCHES MÉTAMORPHIQUES.

Sous le rapport minéralogique, il semblerait, au premier abord, que des produits d'origine aussi différente que les roches ignées et les roches sédimentaires dussent toujours être très-distincts. Cette distinction est,

en effet, très-facile à faire, toutes les fois que ces dernières roches sont restées telles que la sédimentation les a faites ; mais lorsqu'elles ont été en contact avec des roches ignées, les influences énergiques de température et de pression auxquelles elles ont été soumises ont altéré plus ou moins leur nature première, de telle sorte qu'un centre d'émission de roches ignées est presque toujours, pour les dépôts sédimentaires, un centre d'altérations qui vont sans cesse en diminuant à mesure qu'on s'éloigne de ce point, mais qui se propagent d'autant plus loin que l'action a été plus vive et la roche sédimentaire plus altérable. Les roches ainsi modifiées ont reçu le nom de *roches métamorphiques*.

Ces altérations sont faciles à expliquer, lorsque les principes constituants sont restés les mêmes : ainsi des grès ont souvent été changés, par le contact des roches ignées, en quarzites, des calcaires en marbres statuaires, des grauwackes en gneiss. Mais il n'en est plus de même lorsque de nouveaux principes ont été introduits : ainsi les calcaires ont souvent été transformés en dolomies ; telles roches de composition très-simple se sont pénétrées de cristaux d'amphibole, de pyroxène, de grenats et autres minéraux d'origine ignée. Ces réactions n'ont pas seulement produit des modifications de roches ; les gisements métallifères, les matières qui remplissent un grand nombre de filons et de cavités paraissent en grande partie provenir des phénomènes de la même classe. Ces altérations de roches ont souvent lieu sur une échelle immense : des contrées fort étendues, telles que la contrée des Alpes, ont pris un faciès minéralogique évidemment tout différent de celui qu'elles avaient primitivement. Les chances d'altération ayant été naturellement d'autant plus nombreuses que les dépôts étaient plus anciens, on s'explique aisément la liaison presque intime qui existe entre les premiers dépôts sédimentaires et les roches ignées les plus anciennes ; cette liaison étant d'ailleurs considérablement augmentée par une grande analogie dans la composition des roches, puisque les eaux n'avaient pas encore eu le temps de modifier complétement l'écorce ignée à peine refroidie sur laquelle elles avaient été précipitées.

AGE RELATIF ET MODE D'ÉMISSION DES ROCHES IGNÉES.

Si l'on considère une masse ignée saillante à la surface du sol, elle sera nécessairement postérieure aux roches sédimentaires sur lesquelles elle repose, à moins que la contrée n'ait été tellement bouleversée, que l'on soit en droit de supposer un renversement complet de tout le système, qui aurait interverti l'ordre de superposition ; mais de ce que l'on trouvera une roche ignée superposée à certaines couches de sédiment, il ne résultera pas qu'elle ne puisse être regardée comme de beaucoup postérieure. Si la roche ignée est intercalée entre plusieurs couches, elle sera postérieure aux couches qu'elle traversera ; mais de ce qu'un filon traversant un système de couches s'arrêtera au milieu, on ne pourra pas

conclure qu'il est antérieur à toutes celles qu'il ne traverse pas ; de même, toutes les roches ignées intercalées dans un terrain sont certainement postérieures aux couches sur lesquelles elles reposent, mais elles peuvent l'être aussi à celles qui les recouvrent.

Les roches ignées les plus anciennes sont les *granites*, qui, très-abondants aux premières époques de la formation du globe, se sont prolongés jusqu'au terrain crétacé inférieur ; toutefois leur émission, considérable dans les premières périodes géologiques, a diminué très-rapidement à mesure que les terrains de sédiment ont acquis de l'épaisseur.

Viennent ensuite les *porphyres quarzifères*, qui ont commencé à paraître lors des dépôts des terrains de transition, principalement du terrain silurien, et se sont prolongés jusqu'à la base des terrains jurassiques.

Les *serpentines* et les *euphotides* paraissent s'être produites dès l'étage supérieur des terrains de transition, et leur épanchement s'est continué jusqu'aux terrains tertiaires supérieurs.

Les *trapps*, très-abondants surtout vers l'époque du grès rouge, ont commencé à paraître à la base du terrain houiller proprement dit, et se sont prolongés jusqu'aux terrains tertiaires inférieurs.

Les *mélaphyres* ont commencé à la base du grès rouge, et se sont prolongés jusqu'aux limites des terrains tertiaires supérieurs.

Les *trachytes* et les *basaltes* ont commencé à paraître à la partie supérieure des terrains crétacés, et leur émission, abondante surtout à la fin des terrains tertiaires, se continue encore quelquefois.

Enfin les *laves* et autres produits des volcans appartiennent essentiellement à l'époque actuelle.

Les granites et les porphyres, arrivés au jour à l'état pâteux, n'ont point coulé, et ne sont point accompagnés de scories ; les filons qu'ils constituent n'ont en général qu'une faible étendue, et sont ordinairement terminés en pointe; les porphyres quarzifères forment cependant quelques filons assez étendus, quoique très-minces, et ont été par conséquent plus fluides que les granites. Les porphyres constituent en général des montagnes et des dômes; les granites affectent aussi quelquefois cette disposition; mais, le plus ordinairement, ils se présentent sous la forme de chaînes longues et étendues, comme les Alpes et les Pyrénées : le phénomène qui les a produits est donc plus général, et s'est fait sentir sur une plus grande échelle. Enfin il existe une grande différence entre le mode d'émission des porphyres et des granites ; ces dernières roches, en effet, ne sont jamais accompagnées de conglomérats, ce qui arrive ordinairement aux premières.

Les trapps et les basaltes sont ordinairement arrivés au jour par de simples fentes, et se sont étendus en nappes minces sur la surface du sol. Souvent aussi les basaltes se sont soulevés à l'état pâteux pour former des dômes. Ces roches sont habituellement accompagnées de scories en quantité variable.

Les trachytes se présentent quelquefois sous la forme de couches longues et étendues, constituant de grandes assises presque horizontales : les monts Dore, et surtout le Cantal, en offrent des exemples remarquables. Dans ce cas, cette roche est évidemment arrivée fluide à la surface du sol; dans d'autres circonstances, elle a été soulevée à l'état de masse pâteuse, et a formé des montagnes arrondies, comme le Puy-de-Dôme : elle est toujours accompagnée d'une masse considérable de conglomérats et de scories presque toujours ponceuses.

3° CHALEUR CENTRALE. — SOULÈVEMENTS.

Des expériences, faites dans les mines et les trous de sonde, ont démontré que, jusqu'à la plus grande profondeur où l'on soit parvenu, la température croît constamment avec la profondeur au-dessous du sol d'une manière sensiblement uniforme, environ d'un degré par 30 mètres. Si cette loi se continue, on arriverait à moins de 9 myriamètres de profondeur à une température de plus de 3000°, laquelle dépasse les températures les plus élevées que nous puissions produire dans nos fourneaux, et à laquelle toutes les roches que nous connaissons entreraient en fusion. On doit donc admettre que le globe terrestre a primitivement été en fusion complète, et que maintenant encore il se compose d'une croûte solidifiée de peu d'épaisseur dont l'intérieur est rempli de matières fondues. C'est sur la première couche solidifiée et suffisamment refroidie pour que les eaux pussent s'y condenser, que se sont successivement formés les dépôts sédimentaires, tandis que, par suite du refroidissement progressif du globe, de nouvelles couches de matières fondues se solidifiaient au-dessous de la croûte primitive. Tout refroidissement étant accompagné d'une contraction, et cette contraction étant plus forte pour la croûte extérieure qui se refroidissait plus vite, celle-ci a dû se fissurer de temps à autre et donner passage au trop plein de la masse centrale fluide. Ces fissures ont été accompagnées de soulèvements d'une partie du sol et d'affaissements d'autres parties, qui ont eu pour conséquences des perturbations dans le régime des eaux, et par suite la destruction partielle ou totale des espèces organiques alors existantes. Ces soulèvements constituent donc la limite des diverses formations géologiques. En négligeant les influences locales dues au plus ou moins de résistance des terrains soulevés, l'ensemble des fissures produites à la même époque géologique forme une série d'arcs de grands cercles passant par les mêmes pôles. En réalité, comme ces fissures sont assez rapprochées, on peut les regarder comme une série de lignes droites parallèles, dont la direction représente celle des chaînes de montagnes produites par le soulèvement, et celles des terrains de sédiment qui ont été soulevés. L'étude de ces soulèvements offre le plus grand intérêt au géologue, et lui permet de tracer la carte géographique et physique du globe aux diverses époques géologiques ; nous ne pouvons entrer ici dans ces dé-

tails, et nous nous bornerons à rappeler que, d'après M. Élie de Beaumont, on peut considérer le sol de l'Europe comme ayant été successivement modifié par douze soulèvements principaux; chacun d'eux a donné lieu à la formation d'un *système* ou grande chaîne de montagnes dont on lui donne le nom :

TERRAINS DE TRANSITION.

1° *Système du Westmoreland et du Hundsruck.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 25° S., est intermédiaire entre le terrain de transition inférieur et le terrain de transition moyen.

2° *Système des Ballons* (Vosges) *et des collines du Bocage* (Vendée). — Ce soulèvement, dont la direction est E. 15° S., est immédiatement antérieur au dépôt du terrain houiller.

3° *Système du nord de l'Angleterre.* — Ce soulèvement, dont la direction est S. 5° E., est immédiatement postérieur au dépôt du terrain houiller.

TERRAINS SECONDAIRES.

4° *Système des Pays-Bas et du pays de Galles.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 5° S., est intermédiaire entre les formations du zechstein et du grès des Vosges.

5° *Système des bords du Rhin.* — Ce soulèvement, dont la direction est N. 21° E., est immédiatement antérieur au dépôt du terrain de trias.

6° *Système du Thuringerwald, du Bœhmerwaldgebirge et du Morvan.* — Ce système, dont la direction est O. 40° N., est immédiatement antérieur au dépôt des terrains jurassiques.

7° *Système du mont Pilas, de la Côte-d'Or, des Cévennes et de l'Erzgebirge.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 40° N., est immédiatement postérieur au dépôt des terrains jurassiques.

8° *Système du mont Viso.* — Ce soulèvement, dont la direction est N.-N.-O., est intermédiaire entre la formation crétacée inférieure et la formation crétacée supérieure.

9° *Système des Pyrénées et des Apennins.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 18° S., est immédiatement postérieur au dépôt des terrains crétacés.

TERRAINS TERTIAIRES.

10° *Système des îles de Corse et de Sardaigne.* — Ce soulèvement, dont la direction est N.-S., est postérieur au dépôt des terrains tertiaires inférieurs et antérieur à celui des terrains tertiaires moyens.

11° *Système des Alpes occidentales.* — Ce soulèvement, dont la direction est N. 26° E., est immédiatement postérieur au dépôt de l'étage moyen des terrains tertiaires.

12° *Système de la chaîne principale des Alpes.* —Ce soulèvement dont la direction est E. 16° N., est postérieur au dépôt des terrains tertiaires et immédiatement antérieur à l'apparition de l'homme sur la surface du globe.

MODE DE GISEMENT DES MINÉRAUX.

Les minéraux qui forment les roches constitutives de l'écorce du globe sont en petit nombre ; les autres, et surtout les minerais métalliques, s'y trouvent accidentellement en couches, filons, veines, amas, etc. ; les minerais métalliques sont ordinairement associés, dans ces gisements, avec des matières étrangères qui portent le nom de *gangues*.

Les *couches* sont des lits ou assises d'une grande régularité, parallèles aux plans de stratification des terrains dans lesquels elles se trouvent ; on donne le nom de *bancs* aux couches épaisses de pierres de taille, d'ardoises ou autres matériaux employés pour les constructions. On distingue dans une couche son *inclinaison* sur l'horizon, et sa *direction* qu'on définit par l'angle d'une ligne horizontale tracée dans cette couche avec le plan méridien du lieu. On appelle *puissance* d'une couche son épaisseur mesurée par la plus courte distance entre les faces supérieure et inférieure ou entre le *toit* et le *mur* de cette couche ; son *affleurement* est la ligne suivant laquelle elle est mise à nu à la surface du sol.

Les *filons* n'offrent pas la régularité des couches, et en diffèrent en ce qu'ils coupent généralement les plans de stratification des terrains qu'ils traversent, et en ce que leur composition, loin d'offrir un ensemble assez homogène, présente un mélange de matières très-diverses, souvent disposées symétriquement par zones, de part et d'autre d'un plan parallèle aux deux parois encaissantes. Quelquefois cependant les filons sont parallèles aux plans de stratification ; ils prennent alors le nom de *filons-couches* ou de *veines*. On distingue dans un filon, comme dans une couche, la direction, l'inclinaison, la puissance, le toit, le mur et l'affleurement ; le toit et le mur sont nommés les *épontes* du filon ; très-fréquemment les filons sont séparés de leurs épontes par des lits d'argile ou de schistes, désignés sous le nom de *salbandes*, et qui en facilitent l'exploitation.

Les filons font ordinairement éprouver aux couches qu'ils traversent un rejet, qui a généralement lieu comme s'il provenait du glissement en masse de la région du toit sur la région du mur du filon. Ils sont sujets, comme les couches, et même davantage, à des inflexions, des étranglements et même des brouillages ; très-souvent ces amincissements et ces brouillages correspondent, ainsi que le changement de la richesse en minerais, avec le passage du filon d'un banc de roche dans une autre. Les filons sont également susceptibles d'être coupés et rejetés par d'autres filons plus modernes, qui se continuent alors sans interruption, et qui portent le nom de *filons-croiseurs ;* ces derniers prennent le nom de *failles* ou de *dykes* quand ils sont remplis de matières stériles. Le rejet a lieu, le plus souvent, suivant la loi précitée, c'est-à-dire, comme s'il

était le résultat du glissement en masse de la région du toit sur la région du mur du filon croiseur.

Il est rare qu'il n'existe qu'un seul filon métallifère dans un même pays ; ordinairement on y rencontre plusieurs autres filons contenant des minerais de même nature, et, dans ce cas, les directions et même les inclinaisons de tous ces filons sont à peu près parallèles, de sorte que l'on est conduit à les regarder comme formant un ensemble ou *système de filons*. Certaines contrées sont sillonnées par deux ou plusieurs systèmes de filons; on remarque alors que les filons des divers systèmes qui se distinguent par leurs directions diffèrent aussi généralement par la nature des substances qu'ils renferment; enfin, tous les filons d'un même système sont contemporains, et croisent ou rejettent tous les filons d'un autre système, ou sont croisés par eux.

Les *amas* sont des masses de formes irrégulières que l'on rencontre, soit dans les terrains sédimentaires, soit dans les terrains non stratifiés ; on les distingue en : *amas entrelacés* ou *stockwerks*, qui consistent en masses de roches pénétrées d'un grand nombre de veinules de minerais métalliques se croisant dans tous les sens; *amas couchés*, ou masses intercalées dans les terrains stratifiés, et qui ne diffèrent des couches que par un développement superficiel beaucoup moindre ; et *amas droits*, qui paraissent être des filons très-épais, ou des renflements de filons, et qui se présentent généralement à la séparation de deux terrains, dont l'un est stratifié et dont l'autre ne l'est pas.

Enfin les *mines en sac* sont des amas de minerais remplissant des cavités superficielles ou des crevasses qui se rencontrent principalement dans les terrains calcaires (1).

DISTRIBUTION DES CORPS SIMPLES DANS LA NATURE.

Nous empruntons les considérations suivantes au travail remarquable que M. Élie de Beaumont a publié récemment *sur les émanations volcaniques et métallifères*.

M. de la Bèche a établi le premier que, parmi tous les corps simples actuellement connus, il n'y en a que 16 qui soient répandus en quantités un peu notables à la surface du globe. Ces corps sont indiqués par la lettre ● dans la 1re colonne du tableau qui se trouve à la fin de cet article; dans ce tableau, les 59 éléments (2) sont rangés, d'après Berzelius, dans l'ordre de leurs propriétés électro-positives : le potassium, qui est le corps le plus électro-positif que l'on connaisse, se trouve en tête de la liste, qui se termine par le fluor, élément qui paraît être électro-négatif par rapport à tous les autres.

Parmi les 16 corps de la 1re colonne, il n'en existe que 12, c'est-à-dire 1/5 environ des corps simples connus, qui se rencontrent en

(1) Nous devons cet article de géologie à l'obligeance de M. Debette.

(2) On doit ajouter à ces 59 éléments l'erbium et le terbium, qui accompagnent constamment l'yttrium, et l'ilménium découvert récemment dans l'*yttro-tantalite*.

grandes quantités dans la nature; le manganèse, le phosphore, le fluor et le magnésium sont moins abondants que les précédents. D'autres corps, qui ne sont pas compris dans la 1re colonne du tableau, sont très-répandus à la surface du globe, mais ne s'y trouvent qu'en très-faibles quantités : tels sont le titane, le brôme, l'iode et le sélénium.

Les roches volcaniques actuelles renferment 14 corps simples indiqués dans la 2e colonne du tableau. Ces 14 éléments sont tous compris, à l'exception du titane, parmi ceux de la 1re colonne. L'hydrogène, le soufre, le chlore et le fluor ne se trouvent que par exception dans les roches volcaniques actuelles.

Les roches volcaniques anciennes renferment 15 corps simples compris dans la 3e colonne, qui se compose des 14 éléments de la colonne précédente, et en outre du phosphore, qui se rencontre très-rarement, à l'état de phosphate de chaux, dans certaines roches volcaniques anciennes.

La 4e colonne renferme 30 corps simples parmi lesquels se trouvent les éléments des roches volcaniques actuelles et des anciennes. Ces 30 corps simples se rencontrent dans des roches éruptives qui sont formées principalement de silicates contenant un grand excès de bases, ce qui leur a fait donner le nom de *roches basiques*. Les éléments qui se rencontrent abondamment dans les roches basiques sont, en général, les mêmes que ceux qui constituent les roches volcaniques. Presque tous les autres corps placés dans la 4e colonne sont très-rares : tels sont le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium, le platine, l'or. L'eau, qui n'entre que très-rarement dans la constitution des roches volcaniques modernes, se trouve assez fréquemment dans les roches volcaniques anciennes, et surtout dans les roches basiques (diallages, serpentine).

D'autres roches éruptives peuvent être regardées comme *acidifères*, par opposition aux précédentes; elles renferment des silicates saturés de silice et souvent des grains de quarz disséminés dans leur masse : tels sont les porphyres quarzeux, la diorite, la syénite, la protogyne, le granite et toutes ses modifications. Les roches acidifères ont été désignées sous le nom de *granites* dans la 5e colonne, qui renferme les 42 corps simples que l'on rencontre ordinairement dans ces roches. Ces 42 corps comprennent les éléments des roches éruptives basiques, à l'exception du platine, du rhodium, du ruthénium, de l'iridium et de l'osmium, plus 17 éléments étrangers aux roches basiques et qui sont engagés dans des combinaisons plus ou moins complexes. La présence de ces 17 corps simples ne peut donc pas être considérée comme accidentelle; elle caractérise les roches acidifères.

La 6e et la 7e colonne sont consacrées à deux espèces très-distinctes de gîtes minéraux. On a désigné sous le nom de *filons stannifères* les filons ou amas qui contiennent des minerais d'étain ou des minerais de tungstène et de tantale qui accompagnent d'ordinaire les minerais d'étain et les remplacent quelquefois. De toutes les colonnes du tableau, la co-

lonne des filons stannifères est celle qui renferme le plus d'éléments; elle contient 48 corps simples, parmi lesquels se trouvent les éléments des granites et 7 autres corps, qu'on découvrira peut-être dans les granites, et qui tous se retrouvent dans les *filons ordinaires*.

Les filons ainsi désignés contiennent 43 corps simples indiqués dans la 7e colonne; ils sont caractérisés par l'abondance du baryum, du plomb (principalement à l'état de sulfure), de l'argent; ces métaux sont rares dans les filons stannifères, qui contiennent au contraire en abondance de l'étain et quelquefois du molybdène. 10 des corps simples que contiennent les filons stannifères, tels que le lithium, l'yttrium, etc., ne se trouvent pas dans les filons ordinaires.

Il résulte de l'inspection de la 6e et de la 7e colonne, que parmi les 59 corps simples que contient le tableau, il n'y en a que 6 qui ne se rencontrent pas dans les filons de l'une ou de l'autre espèce. Ce sont : le thorium, qui est extrêmement rare, même dans les granites; le rhodium, le ruthénium, l'iridium, l'osmium, l'azote, qui se trouvent ordinairement à l'état natif et se fixent difficilement dans des combinaisons stables.

La 8e colonne contient 25 corps simples qui se retrouvent tous, à l'exception de l'azote, dans les filons ordinaires; ces 25 éléments ont été rencontrés dans les sources minérales.

La 9e colonne est une liste des corps simples qui se rencontrent dans les émanations des volcans actuels. Ces corps sont au nombre de 19 et sont compris dans les 24 corps que l'on a trouvés dans les eaux minérales, excepté le cobalt, le plomb et le sélénium; mais ces éléments n'existent dans les émanations volcaniques qu'en petites quantités; de plus, il est probable que des recherches plus actives amèneront à découvrir dans les produits des émanations volcaniques les 8 éléments que contiennent les eaux minérales, et qui ne se trouvent pas dans la 9e colonne ; en sorte qu'on est porté à croire que les deux listes des 8e et 9e colonnes deviendront identiques, lorsque chacune d'elles sera complétée.

La 10e colonne renferme 20 corps simples qui se rencontrent à l'état isolé dans la nature. Un certain nombre de ces corps, tels que l'or et les métaux de la famille du platine, se trouvent presque toujours à l'état natif.

La 11e colonne contient les 21 corps simples dont on a constaté jusqu'ici la présence dans les aérolithes. On peut remarquer que 15 de ces éléments se trouvent parmi les 16 corps qui sont le plus abondamment répandus à la surface de la terre. Le fluor n'en fait point partie, mais on y trouve 4 corps assez communs dans le règne minéral, le nickel, le cobalt, le cuivre et le chrôme.

Enfin, la 12e colonne renferme les 16 corps simples qui entrent généralement dans la composition des corps organisés. Ces éléments sont précisément ceux de la 1re colonne, c'est-à-dire les corps le plus abondamment répandus à la surface du globe.

Tableau représentant la distribution des corps simples dans la nature.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Corps les plus répandus sur la surface du globe.	Roches volcaniques actuelles.	Roches volcaniques anciennes.	Roches basiques.	Granites.	Filons stannifères.	Filons ordinaires et géodes.	Sources minérales.	Émanations volcaniques.	Radicaux natifs.	Aérolithes.	Corps organisés.
1 Potassium	●	●	●	●	●	●	●	●	●	· ·	●	
2 Sodium	●	●	●	●	●	●	●	●	●	· ·	●	●
3 Lithium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·
4 Baryum	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·
5 Strontium	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·
6 Calcium	●	●	●	●	●	●	●	●	●	· ·	●	●
7 Magnésium	●	●	●	●	●	●	●	●	· ·	· ·	●	●
8 Yttrium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
9 Glucinium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
10 Aluminium	●	●	●	●	●	●	●	●	●	· ·	●	●
11 Zirconium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
12 Thorium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
13 Cérium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
14 Lanthane	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
15 Didyme	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
16 Uranium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
17 Manganèse	●	●	●	●	●	●	●	●	●	· ·	●	●
18 Fer	●	●	●	●	●	●	●	●	●	· ·	●	●
19 Nickel	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·
20 Cobalt	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	●	· ·	●	· ·
21 Zinc	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
22 Cadmium	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
23 Étain	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
24 Plomb	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	●	●	●	· ·
25 Bismuth	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
26 Cuivre	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	●?	●	●	●	· ·
27 Mercure	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
28 Argent	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
29 Palladium	· ·	· ·	· ·	●	●?	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
30 Rhodium	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
31 Ruthénium	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
32 Iridium	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
33 Platine	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	●	· ·	· ·	●	· ·	· ·
34 Osmium	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
35 Or	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
36 Hydrogène	●	●	●	●	●	●	●	· ·	●	· ·	●	●
37 Silicium	●	●	●	●	●	●	●	●	· ·	· ·	●	●
38 Carbone	●	· ·	· ·	· ·	●	●	●	●	●	●	●	●
39 Bore	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	●	●	●	· ·	· ·	· ·
40 Titane	· ·	●	●	●	●	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
41 Tantale	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
42 Niobium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
43 Pélopium	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
44 Tungstène	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
45 Molybdène	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
46 Vanadium	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
47 Chrôme	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
48 Tellure	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·
49 Antimoine	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·
50 Arsenic	· ·	· ·	· ·	●	●	●	· ·	●	●	●	· ·	· ·
51 Phosphore	●	· ·	●	●	●	●	●	●	· ·	· ·	●	●
52 Azote	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	●	· ·
53 Sélénium	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·
54 Soufre	●	●	●	●	●	●	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·
55 Oxygène	●	●	●	●	●	●	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·
56 Iode	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
57 Brôme	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
58 Chlore	●	●	●	●	●	●	●	· ·	· ·	· ·	●	· ·
59 Fluor	●	●	●	●	●	●	●	· ·	· ·	· ·	· ·	· ·
	16	14	15	30	42	48	43	24	19	20	21	16

Pour compléter les généralités que nous avons présentées sur les théories chimiques, nous sommes heureux de publier ici un article de mécanique chimique que nous devons à l'obligeance de M. Chevreul (1).

DES FORCES

D'OU ÉMANENT LES ACTIONS CHIMIQUES.

1. Dans toute action chimique qui donne lieu, soit à une combinaison, soit à une décomposition, il s'opère un mouvement parmi les atomes réagissant avant qu'ils parviennent à leur nouvel état d'équilibre; il y a donc alors un double phénomène de mécanique : *mouvement* pendant l'action, *équilibre* ou *repos* après l'action.

Pour résoudre une question de mouvement ou d'équilibre, la mécanique doit connaître les forces qui agissent sur les masses et les masses que ces forces sollicitent.

L'intensité d'une force se mesure par l'effet qu'elle produit, et cet effet peut être la vitesse que la force supposée constante imprime à l'unité de masse dans l'unité de temps, ou la vitesse qu'elle détruit dans cette unité de masse en mouvement. La solution d'un problème de mécanique exige donc que l'on sache mesurer les masses et les espaces que ces masses parcourent dans des temps déterminés.

2. Dans les actions chimiques, on ne peut mesurer ni les distances qui séparent les atomes, ni les masses de ces mêmes atomes; conséquemment, lorsque nous voulons remonter aux causes des phénomènes chimiques en recherchant les forces qui les déterminent, nous partons de considérations généralement basées sur l'état d'équilibre qui s'est établi entre les atomes après l'accomplissement de leur action mutuelle. La distinction des forces *chimiques proprement dites*, auxquelles on ramène les combinaisons, *repose implicitement*, comme je me propose de le démontrer, exclusivement ou presque exclusivement, sur la manière dont on a interprété les arrangements des atomes qui constituent ces combinaisons. Par arrangements, je n'entends pas des arrangements donnant lieu à des formes géométriques sensibles que nous ne pouvons définir, mais je veux dire des arrangements définis par la nature et les proportions des éléments. Ainsi, quand je considère l'eau sucrée, je m'en représente les éléments comme constituant des molécules de sucre hydraté $^{9}O^{12}C^{18}H + 2\dot{H}H$ dissoutes dans une quantité indéfinie de molécules d'eau.

3. Pour remonter des effets chimiques à leurs causes, il est indispensable de prendre en considération toutes celles que l'on croit capables d'exercer une influence quelconque sur les atomes qui prennent part

(1) La notation adoptée dans cet article est celle des atomes.

aux influences chimiques. Cette recherche conduit à distinguer plusieurs causes assez différentes les unes des autres pour qu'on soit en droit de les comprendre en trois genres que le tableau suivant présente :

GENRES.	ESPÈCES.	
1er. Forces chimiques. Attraction moléculaire.	1re. Cohésion.	
	2e. Affinité simple.	
	2e. Affinité d'antagonisme.	Force comburante et force combustible.
	2e. Affinité d'antagonisme.	Force acide et force alcaline.
2e. Forces physiques.	Force expansive de la chaleur et force de cohésion.	
	Force électro-négative et force électro-positive.	
	Force de la lumière.	
	Force inconnue agissant au contact.	
3e. Forces mécaniques.	Force de division.	
	Force de compression.	
	Force de pesanteur.	

J'exposerai :

1° Comment on est conduit à admettre, à définir et à classer ces forces;

2° Comment on peut concevoir la formation des composés atomiques, et leur décomposition au moyen de ces forces.

Le tableau précédent fait voir déjà combien les effets chimiques sont complexes, comparativement aux effets physiques et mécaniques, lorsqu'on cherche à remonter aux causes d'où ils dépendent.

§ I.

COMMENT ON EST CONDUIT A DÉFINIR, A CLASSER

LES FORCES QUI PRENNENT PART AUX ACTIONS CHIMIQUES.

PREMIER GENRE. — FORCES CHIMIQUES.

4. Nous avons dit ailleurs comment on a été conduit à distinguer l'*attraction moléculaire* de l'*attraction astronomique* ou de pesanteur : nous avons vu que celle-ci agit à des distances considérables et proportionnellement à la masse, tandis que l'attraction moléculaire, considérée dans un solide ou dans un liquide dont elle réunit les molécules, n'agit qu'au contact apparent, et que dès lors l'influence du nombre des molécules ou de la masse se trouve par là même très-limitée : c'est ce qui résulte de ce que j'ai dit précédemment en parlant de l'adhésion.

Mais la distinction de l'attraction moléculaire d'avec l'attraction de pesanteur ne suffit pas pour expliquer les actions chimiques proprement dites. En effet, si l'on considère l'attraction moléculaire comme la cause de l'agrégation des molécules homogènes, qui constituent un agrégat physique, par exemple, un bâton de soufre, un lingot d'or, un barreau de fer, un cristal de roche, un morceau de marbre, etc., il faut la con-

sidérer en outre dans le cas où des atomes de diverses espèces constituent un composé chimique, tel que le cristal de roche, représenté par de l'oxygène et du silicium (Si̇); tel que le marbre blanc, représenté par de l'acide carbonique et de la chaux (C̈C̈a). Eh bien, la cause de la réunion de ces atomes est rapportée encore à l'attraction moléculaire, parce qu'elle n'agit qu'au contact apparent, comme celle qui réunit des atomes ou des molécules homogènes. Mais, afin de ne pas confondre deux cas si différents, on a distingué :

Sous le nom de *cohésion*, l'attraction moléculaire réunissant des atomes ou des molécules homogènes pour constituer un agrégat physique;

Et sous le nom d'*affinité*, l'attraction moléculaire réunissant des atomes ou des molécules hétérogènes pour constituer un composé ou une combinaison chimique.

I. FORCE DE COHÉSION.

5. La force de cohésion existe, comme je l'ai dit précédemment, dans tous les corps solides et liquides; en outre, il est permis de croire qu'elle commence déjà à se manifester dans les fluides élastiques, lorsque ceux-ci sont au-dessous des limites de température et de pression auxquelles la dilatation devient uniforme pour tous.

En vertu de la cohésion, les molécules homogènes, soit simples, soit complexes, s'agrégent d'une manière symétrique pour constituer des cristaux, et l'on ne peut trop insister sur la constance de la forme qu'affecte une même espèce de corps lorsque sa cristallisation s'opère dans les mêmes circonstances; car, que les circonstances varient, et une même espèce pourra affecter des formes incompatibles, c'est-à-dire des formes qui dériveront de types géométriques différents.

Ainsi un même corps simple, tel que le soufre, affecte au moins deux formes différentes, l'*octaèdre droit à base rhombe* dérivé du prisme droit rectangulaire (4ᵉ type cristallin), et le *prisme oblique à base rhombe* (5ᵉ type cristallin), lesquelles constituent pour moi deux sous-espèces et non deux espèces, comme le prétendent certains cristallographes, qui, ne voulant pas prendre en considération l'ensemble des propriétés des corps, montrent par là qu'ils n'ont aucune idée de la classification naturelle des êtres, ou bien que, s'ils la connaissent, ils en méprisent l'esprit.

Les corps composés des mêmes éléments, et en mêmes proportions, peuvent également, à mes yeux, constituer des sous-espèces. Par exemple, le carbonate de chaux, dit spath calcaire, cristallise en rhomboèdre (3ᵉ type cristallin), et le carbonate de chaux, dit aragonite, cristallise en prisme droit rectangulaire (4ᵉ type cristallin).

6. Dans l'hypothèse où l'on considère les molécules des corps comme formées d'un nombre défini d'atomes, lesquelles ne deviennent sensibles aux organes de nos sens que lorsqu'il y en a plusieurs d'agrégées ensemble, il est une distinction à faire, qui n'est pas superflue ; elle consiste à admettre dans les corps simples l'existence :

1° D'une *force de cohésion atomique,* en vertu de laquelle un certain nombre d'atomes d'un même corps simple forment une molécule d'une forme déterminée;

2° D'une *force de cohésion moléculaire,* en vertu de laquelle plusieurs molécules d'un corps simple forment un agrégat.

Dans les corps composés on admet l'existence :

1° De la *force d'affinité,* en vertu de laquelle un certain nombre d'atomes de diverses espèces de corps simples forment une molécule d'une figure déterminée;

2° La *force de cohésion moléculaire,* en vertu de laquelle plusieurs molécules du même corps forment un agrégat.

Il est quelques cas où l'on peut désigner :

Par l'épithète de *molécules simples,* les molécules des corps simples; par l'épithète de *molécules composées,* les molécules des corps composés; et alors on peut distinguer celles-ci en *molécules incomplexes,* lorsqu'on les considère comme formées immédiatement de deux, de trois, de quatre corps simples, et en *molécules complexes,* lorsqu'on les considère comme formées de plusieurs groupes distincts d'atomes. Ainsi, une molécule de sucre anhydre sera une *molécule incomplexe,* tandis qu'une molécule de sucre hydraté sera une *molécule complexe,* parce qu'on y distingue du sucre et de l'eau; il en sera de même d'une molécule de sulfate de potasse, en tant qu'on la considérera comme formée d'acide sulfurique et de potasse.

II. FORCE D'AFFINITÉ.

7. Je vais considérer la force d'affinité sous trois aspects :

Premier aspect. Je la considérerai en elle-même de la manière la plus générale, abstraction faite de toute théorie.

Deuxième aspect. Je la considérerai relativement à l'antagonisme de propriétés que les corps qui lui obéissent peuvent présenter.

Troisième aspect. Je la considérerai relativement au non-antagonisme de propriétés qu'on remarque dans les corps qui lui obéissent.

PREMIER ASPECT. — DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE EN ELLE-MÊME D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE, ABSTRACTION FAITE DE TOUTE THÉORIE.

8. La force d'affinité agit sur tous les corps; il n'en est aucun qui ne soit susceptible de s'unir avec quelque autre, et la combinaison chimique peut s'opérer, quel que soit l'état d'agrégation des atomes. Ainsi des solides s'unissent avec des solides, avec des liquides, avec des gaz; des liquides, avec des liquides, avec des gaz; des gaz, avec des gaz. Mais on se tromperait étrangement de penser que, dans tous les cas, la combinaison se fait avec une égale facilité, car depuis longtemps on a signalé comme y étant le plus favorable l'*état naissant,* c'est-à-dire l'état où se

trouvent des atomes en présence au moment où ils perdent l'état solide, sans cependant être à l'état aériforme.

9. Mais une conséquence de la rapidité du décroissement de l'attraction moléculaire avec la distance qui sépare les atomes et les molécules, est que le nombre des espèces de corps simples susceptibles de s'unir ensemble pour former des composés définis est très-limité.

Ainsi on connaît des composés binaires, des composés ternaires, des composés quaternaires, mais excessivement peu de composés quinternaires, et encore faut-il distinguer dans les composés ternaires et les composés quaternaires des corps qui sont formés ou qui paraissent formés d'un corps simple et d'un corps composé binaire ou ternaire, ou bien qui le sont de deux composés binaires, etc.

10. Rappelons que, dans l'état de la combinaison des corps doués de quelque énergie, il y a manifestation de chaleur, de lumière et d'électricité.

11. Rappelons les grands changements de propriétés qui sont, dans ce cas, le résultat de la combinaison, changements qui, bien rarement, peuvent se déduire des principes du composé lorsqu'il s'agit de comburants, de combustibles ou d'acides et d'alcalis.

12. Rappelons que, dans ces derniers composés, les mêmes corps ne se combinent qu'en un très-petit nombre de proportions.

13. Quand on considère les combinaisons qui se font en proportions indéfinies, entre certaines limites cependant, on remarque qu'elles ont lieu entre des corps dont l'affinité mutuelle est médiocrement ou peu énergique. Exemples :

Comburants peu énergiques, ou, s'ils sont énergiques, ayant ensemble de l'analogie;

Composés neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, etc., et corps neutre solide, liquide, gazeux, ou corps médiocrement acide et corps médiocrement alcalin;

Tissus tels que la laine, la soie, et liqueurs colorées par des matières organiques;

Solides poreux et gaz;

Tissus du corps des animaux et eau.

14. Les mêmes corps unis en mêmes proportions, mais arrangés différemment, peuvent constituer des sous-espèces ou des espèces, suivant que les propriétés des composés qu'ils forment sont plus ou moins différentes.

J'ai dit que je considérais le spath calcaire et l'aragonite comme deux sous-espèces de sous-carbonate de chaux, par la raison qu'excepté la forme cristalline et quelques différences tenant pareillement à l'arrangement des molécules, les propriétés chimiques des deux corps sont identiques ou à peu près; il en est tout autrement du sucre, de l'amidon et de la dextrine. Aussi, quoique ces corps à l'état anhydre soient représentés par 9 atomes d'oxygène, 12 de carbone et 18 d'hydrogène, ils dif-

fèrent tellement à l'état anhydre et à l'état hydraté, que je les considère comme formant trois espèces parfaitement distinctes :

Sucre.....	$^9O^{12}C^{18}H + 2(O^2H)$.
Amidon.....	$^9O^{12}C^{18}H + O^2H$.
Dextrine.....	$^9O^{12}C^{18}H + O^2H$.

a) Les corps assez analogues pour qu'on puisse les regarder comme formant une même série, présentent un phénomène extrêmement remarquable lorsqu'on les compare sous le rapport de l'affinité respective qui les sollicite à s'unir à un même corps. Ainsi tous les acides qui, séparément, se combinent à une base, n'ont point une tendance égale à y rester unis; dès lors l'acide le plus fort expulse les autres pour en prendre la place; il en est de même d'une série de bases salifiables à l'égard d'un même acide.

Exemples : L'acide azotique expulse l'acide carbonique d'un carbonate;

L'acide sulfurique expulse l'acide azotique d'un azotate;

La chaux expulse la magnésie unie à l'acide azotique;

La baryte expulse la chaux unie à l'acide azotique;

La potasse expulse la baryte unie à l'acide azotique.

La propriété en vertu de laquelle un corps en expulse un autre pour en prendre la place est appelée *affinité élective;* mais remarquons dès à présent que l'affinité élective d'un corps relativement à d'autres n'est jamais absolue, mais bien relative aux circonstances où l'action chimique s'exerce. Il pourra donc arriver qu'il y ait des inversions d'affinité élective entre deux corps agissant dans des circonstances différentes.

b) Un cas remarquable d'affinité élective a lieu lorsqu'un corps enlève en partie ou en entier un des principes à un composé ternaire ou quaternaire, en même temps qu'une autre portion du corps remplace comme équivalent le principe expulsé. C'est ce que M. Dumas a appelé *substitution*. Par exemple, dans un composé d'oxygène, de carbone et de 6 d'hydrogène, il pourra arriver que l'on aura :

Oxygène + carbone +	4 d'hydrogène.	en outre, 2 Cl qui auront enlevé 2 H.
	2 de chlore...	
	2 hydrogène...	en outre, 4 Cl qui auront enlevé 4 H.
	4 chlore.....	
	6 chlore.....	en outre, 6 Cl qui auront enlevé 6 H.

Je reviendrai sur ces deux cas.

15. Enfin, pour achever de considérer l'affinité en elle-même, il faut l'envisager encore sous le rapport de la *quantité* ou de la *masse* des corps qui réagissent les uns sur les autres. C'est surtout dans les affinités les moins énergiques que l'influence de la masse est évidente.

Dans toutes les actions du ressort de la mécanique proprement dite, on tient compte de la *masse*, c'est-à-dire du nombre des parties matérielles dont on considère les actions, ou, en d'autres termes, on tient

compte de leurs masses respectives, et la mécanique rationnelle considère ces masses comme homogènes.

Dans un système de parties matérielles à l'état solide, une force donnée s'y distribue proportionnellement au nombre des parties ou proportionnellement à la masse du système.

Exemple :

Une force communiquant	1	de vitesse	V	à une masse	M
communiquera.....	$^1/_2$	—		à.....	2M
communiquera.....	2	—		à.....	$\frac{M}{2}$

Le produit de l'action, ou la quantité du mouvement, est toujours constant et égal à VM :

$$1V \times 1M = 1VM$$
$$\frac{V}{2} \times 2M = 1VM$$
$$2V \times \frac{M}{2} = 1VM$$

Si, dans les actions chimiques, l'affinité ne croît pas indéfiniment comme la masse d'un des corps relativement à la masse de l'autre corps qui reste constante, cependant l'influence de la masse, évaluée en prenant l'équivalent de chaque corps pour unité de sa masse, est incontestable dans les exemples suivants.

Le carbonate de potasse représenté par 2 équivalents

$$\left\{\begin{matrix}2\dot{C}+\dot{K}\\2\dot{C}+\dot{K}\end{matrix}\right\}, \text{ rougi au feu, est réduit à } \left\{\begin{matrix}\dot{C}\dot{K}\\\dot{C}\dot{K}\end{matrix}\right\} + 2\dot{C}.$$

Lorsqu'on tient dans un ballon avec de l'eau bouillante

$$\left\{\begin{matrix}2\dot{C}+\dot{K}\\2\dot{C}+\dot{K}\end{matrix}\right\}, \text{ la décomposition est moindre } \left\{3\dot{C}2\dot{K}\right\} + \dot{C} \text{ dégagé.}$$

Dans le premier exemple, $2\dot{C}$ qui restent unis à $2\dot{K}$ sont plus fortement fixés que $2\dot{C}$ qui s'en dégagent.

Dans le deuxième exemple, $3\dot{C}$ qui restent unis à $2\dot{K}$ sont plus fortement fixés que $\dot{C}$ qui se dégage.

Lorsqu'on fait bouillir 5 parties d'acide sulfurique monohydraté avec 3 parties d'eau, on observe qu'à mesure que l'eau se vaporise, il faut de plus en plus de chaleur, parce que la proportion de l'acide va en augmentant; et comme c'est en raison de son affinité pour l'acide que l'eau exige plus de 100° pour bouillir, il est évident que la quantité d'acide croissant relativement à celle de l'eau, celle-ci est plus fortement attirée, et dès lors il faut plus de chaleur pour la vaporiser; enfin, quand la température est parvenue à 327°, l'acide se vaporise lui-même, uni à 1 équivalent d'eau par équivalent d'acide.

2. B. DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE RELATIVEMENT A L'ANTAGONISME DE PROPRIÉTÉS QUE LES CORPS QUI Y OBÉISSENT PEUVENT PRÉSENTER.

16. Lorsqu'on envisage les corps relativement à l'intensité plus ou moins grande de leur tendance à s'unir ensemble et aux propriétés les plus générales que montrent les composés chimiques produits en vertu de cette forte tendance mutuelle à la combinaison, on est conduit à considérer l'affinité d'un corps comme antagoniste de l'affinité d'un autre corps auquel il s'unit; il y a donc réciprocité d'énergie entre les deux affinités mutuelles, cause de la combinaison.

C'est de cette manière que j'ai toujours considéré :

Dans les corps composés, la *force acide* et la *force alcaline;*

Dans les corps simples, la *force comburante* et la *force combustible.*

FORCE ACIDE ET FORCE ALCALINE.

17. Abstraction faite de toute vue de généralisation ou de classification philosophique, on a distingué parmi les corps composés un groupe d'acides et un groupe d'alcalis, parce que les corps d'un groupe agissent autrement sur l'organe du goût et sur les couleurs végétales que les corps de l'autre groupe.

Lorsqu'on a voulu faire entrer cette distinction artificielle dans la science en lui donnant tout à la fois le triple caractère de la généralisation, de la précision dans l'expression et de l'exactitude dans l'application, on a été conduit à considérer les acides et les alcalis non plus comme deux groupes distincts de corps, mais comme les deux extrêmes d'une série dont les intermédiaires participent plus ou moins des acides ou des alcalis par une analogie de composition ou de propriétés, sans qu'ils en possèdent les caractères distinctifs.

18. L'examen de ces corps intermédiaires, en montrant l'impossibilité de tracer une limite absolue entre les acides, les alcalis et les corps qui s'en rapprochent le plus, d'après la considération de la saveur *aigre* ou de la saveur *lixivielle* et d'une certaine manière d'agir sur les couleurs végétales, a fait reconnaître comme propriété vraiment caractéristique des acides et des alcalis, parce qu'elle leur est essentielle, la faculté qu'ils ont de se combiner ensemble, de manière que les combinaisons, produites en proportions convenables, ne manifestent plus les propriétés caractéristiques de l'acide et de l'alcali qui constituent la combinaison : il y a *neutralisation mutuelle de ces propriétés.* Dès lors l'acidité et l'alcalinité, à ce point de vue, ne sont plus que des propriétés actives dérivées d'une affinité mutuelle des plus fortes appartenant à des corps composés.

Puisqu'il y a des caractères différentiels fort prononcés entre les acides et les alcalis énergiques, et que ces caractères disparaissent par le fait de l'union mutuelle des corps composés qui les possèdent, on peut regarder l'acidité et l'alcalinité comme deux *forces antagonistes;* et cette conclusion se trouve d'ailleurs parfaitement conforme à ce qui arrive dans la décom-

position d'un sel par le courant électrique de la pile, lorsque l'acide va au pôle positif et l'alcali au pôle négatif.

18 *bis*. Une fois l'antagonisme des acides et des alcalis démontré par la neutralisation de leurs propriétés caractéristiques, on verra, en considérant les corps que l'analogie de composition et de propriétés place entre eux, qu'il est impossible d'établir un groupe d'acides et un groupe d'alcalis parfaitement circonscrits, d'après la propriété qu'auraient les premiers de rougir le tournesol, et d'après la propriété qu'auraient les seconds de former avec l'acide azotique des composés neutres au tournesol, lesquels, lorsqu'ils seraient à base d'un oxyde binaire, présenteraient le rapport de 1 d'oxygène de la base à 5 d'oxygène de l'acide (1).

En effet, le tournesol étant une matière organique rouge unie à de la potsase, il en résulte que la propriété qu'il a d'être rougi par les acides tient à ce que l'affinité élective de ces corps pour la potasse l'emporte sur celle de la matière rouge du tournesol. Dès lors, on conçoit qu'il peut y avoir des corps très-analogues aux acides par leur tendance à s'unir aux bases, et qui cependant seront trop faibles pour enlever la potasse au tournesol, surtout si ces corps ont une forte cohésion et sont insolubles dans l'eau. C'est, en effet, ce qui a lieu pour la silice, les peroxydes d'étain, d'antimoine, etc. S'ils ne rougissent le tournesol que lorsqu'ils sont excessivement divisés, il n'est pas moins vrai que leurs combinaisons avec les bases salifiables ont plus de rapports avec les sels qu'avec aucun autre composé.

L'observation est la même pour des oxydes binaires qui forment avec l'acide azotique des composés dans lesquels l'acide renferme cinq fois autant d'oxygène que la base ; évidemment ces combinaisons sont des sels dont les oxydes possèdent l'alcalinité, quoiqu'à un degré trop faible pour empêcher l'acide azotique auquel ils sont unis de rougir le tournesol.

19. Il suit de ce qui précède que, pour prendre une idée juste de l'acidité et de l'alcalinité que manifestent au plus haut degré les corps extrêmes d'une même série, par exemple, celle des oxacides et des oxybases, il faut concevoir des corps intermédiaires dans lesquels les propriétés sont excessivement affaiblies, si elles ne sont pas nulles. L'eau, par exemple, est neutre aux réactifs colorés, mais tout le monde reconnaît qu'on peut la considérer comme corps basique ou alcalin, dans ses combinaisons définies avec les acides, et comme corps acide dans ses combinaisons définies avec les bases alcalines. Maintenant les termes de la série dont nous parlons n'ont point entre eux ce rapport mathématique qu'on observe entre les termes d'une série arithmétique ou géométrique. Enfin, les composés formés par l'union des corps extrêmes de la série sont neutres, tandis que les composés formés par l'union d'un corps extrême avec un corps intermédiaire ne le sont pas.

(1) Cette définition range parmi les alcalis l'ammoniaque, la magnésie, la chaux, la strontiane, la baryte, la lithine, la soude et la potasse.

FORCE COMBURANTE ET FORCE COMBUSTIBLE.

20. La conclusion à laquelle on est arrivé pour les corps complexes doués de l'acidité ou de l'alcalinité est absolument la même que celle où l'on arrive lorsqu'on veut établir une distinction entre les corps simples. Mais il y a une différence sur laquelle nous devons insister : c'est qu'il n'existe pas de caractères correspondant à la saveur et à l'action sur des corps colorés, pour distinguer les corps simples qui sont doués au plus haut degré de la propriété comburante ou de la propriété combustible, comme il en existe pour distinguer les acides d'avec les alcalis; dès lors vous ne pouvez plus déduire immédiatement l'antagonisme des forces comburante et combustible d'un phénomène de neutralité, comme nous l'avons fait pour l'antagonisme des forces acide et alcaline d'après les considérations de la neutralité des composés salins.

21. Mais l'antagonisme de la force comburante et de la force combustible, sans avoir été explicitement défini par Lavoisier, a été implicitement admis par lui, lorsqu'il a fait résider la combustion dans l'union d'un corps simple comburant, l'oxygène, avec un corps combustible; et cette manière de considérer la combustion n'a point été, quoi qu'on en ait dit, renversée lorsqu'on a considéré le phthore, le chlore, le brôme, l'iode comme des corps analogues à l'oxygène.

22. Si nous avons égard maintenant à la décomposition par la pile des composés binaires formés d'oxygène, de chlore, de phthore (fluor), de brôme, d'iode, unis avec des corps décidément combustibles, nous voyons ceux-ci se rendre au pôle négatif, tandis que les premiers corps vont au pôle positif; dès lors nous sommes conduits, d'après ce résultat, à admettre l'antagonisme entre les deux forces dont nous parlons.

23. En définitive, nous arrivons donc à cette conclusion, que *la force comburante et la force combustible ne sont plus que des propriétés actives dérivées d'une affinité mutuelle des plus fortes, essentielles à des corps simples.* Nous ajoutons que, par des considérations analogues à celles que nous venons d'exposer, nous reconnaissons un antagonisme semblable entre des corps simples et des corps composés, tel que le cyanogène, etc.

3. C. DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE RELATIVEMENT AU NON-ANTAGONISME DE PROPRIÉTÉS DES CORPS QU'ELLE RÉUNIT.

24. Si à mon sens la distinction de l'affinité d'antagonisme, comme je viens de la présenter, est utile, dans les cas où il y a une grande affinité mutuelle entre deux corps, soit composés, soit simples, et modification profonde de leurs propriétés caractéristiques, il y aurait un véritable inconvénient à vouloir ramener toutes les combinaisons à deux forces antagonistes; c'est pour cette raison que je vais examiner des composés définis où cet antagonisme ne paraît pas exister dans leurs principes constituants.

Je conçois l'union de deux corps simples très-analogues par leurs propriétés, et qui, n'étant pas décidément comburants ou décidément combustibles, s'unissent en vertu d'une affinité dans laquelle il n'y a pas d'antagonisme ; surtout si un grand nombre d'atomes sont nécessaires à la constitution d'une seule molécule.

La plupart des composés neutres, ternaires ou quaternaires d'origine organique, me paraissent très-probablement formés directement d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, et d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et d'azote ; ou s'il y a un composé binaire et un corps simple ou deux composés binaires unis ensemble, ces composés ne peuvent être réduits en deux matières distinctes dont l'une serait comburante ou acide, par rapport à l'autre qui serait combustible ou alcaline.

Les composés dont je parle contiennent plus d'atomes, et généralement beaucoup plus, que les composés formés incontestablement d'un comburant et d'un combustible. Non-seulement les atomes combustibles, carbone et hydrogène, sont nombreux, mais leurs proportions relativement aux atomes d'oxygène sont telles, qu'ils sont en excès relativement aux proportions dans lesquelles ils constitueraient des composés stables tels que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'eau, etc.

La composition des corps dont les éléments ne sont pas réunis en vertu de deux forces antagonistes se conçoit d'ailleurs parfaitement, lorsqu'on a égard, dans la plupart de ces composés, au grand nombre des atomes constituants et à la prédominance des atomes combustibles ; leur formation n'ayant lieu que dans l'échelle de température très-limitée où la vie des êtres organisés est possible, on conçoit encore très-bien comment l'*affinité incomplexe* peut s'exercer au lieu de l'*affinité d'antagonisme*, à ces températures peu élevées ; car alors les équilibres moléculaires de trois ou de quatre éléments sont possibles, tandis qu'à des températures plus élevées leur existence est impossible, des composés binaires stables, comme l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, de l'ammoniaque tendant alors à se former.

25. Il me semble très-probable que les alcalis quaternaires appartiennent à cette catégorie de composés.

Nul doute que l'instabilité des composés organiques ne tienne en partie au grand nombre d'atomes dont leur molécule est formée.

Du moment où l'on considère l'attraction moléculaire comme une force universelle régissant toutes les matières que nous étudions, agissant aussi bien comme cohésion que comme affinité, il me semble incontestable que l'antagonisme de force animant des atomes ou des molécules de diverses espèces de corps n'est point une condition nécessaire de l'affinité, et que cela est vrai, surtout en général, lorsqu'il s'agit de molécules composées chacune de trois ou de quatre éléments et d'un grand nombre d'atomes.

DEUXIÈME GENRE. — FORCES PHYSIQUES.

26. L'influence des forces physiques, telles que la chaleur, la lumière, l'électricité dans les actions chimiques, est incontestable, puisque ces agents déterminent des combinaisons, des décompositions, et à la fois des combinaisons et des décompositions.

1. CHALEUR.

27. Pour comprendre toute l'étendue du rôle de la chaleur dans les actions moléculaires, il faut rappeler qu'on lui attribue une action répulsive sur les molécules et les atomes de la matière, de sorte qu'elle est antagoniste, sous ce rapport, de toute force attractive tendant à mettre en contact mutuel ces mêmes molécules, ces mêmes atomes. Si nous avons distingué trois états d'équilibre dans la manière dont les molécules d'un corps, en tant qu'il ne s'altère pas, sont affectées par ces deux forces, l'état solide, l'état liquide, l'état fluide élastique, il n'en est pas moins vrai qu'il existe pour ce corps autant d'états d'équilibre qu'on peut distinguer de températures différentes auxquelles on l'expose.

28. La force attractive, considérée au point de vue physique comme antagoniste de la force répulsive de la chaleur, est appelée *force de cohésion.*

29. Si nous considérons la chaleur dans ses effets chimiques, nous verrons qu'elle produit trois genres de résultats A, B, C.

A. La chaleur décompose complétement les oxydes d'or, d'argent et de mercure, et incomplétement les peroxydes d'hydrogène et de manganèse.

B. Elle détermine des combinaisons, par exemple, celle du gaz oxygène avec le gaz hydrogène.

C. Elle détermine le chlore à s'unir avec l'hydrogène de la vapeur d'eau, de sorte que le chlore expulse l'oxygène de sa combinaison avec l'hydrogène pour en prendre la place ou s'y substituer.

2. LUMIÈRE.

30. La lumière, ou plutôt les *rayons* appelés *chimiques*, qui, dans un faisceau de lumière solaire, accompagnent les rayons qui nous rendent les corps visibles, produisent les trois genres de résultats A, B, C.

A. Les oxydes d'or, d'argent, sont décomposés par eux, mais non le peroxyde de mercure.

B. Le chlore et l'hydrogène se combinent à volume égal instantanément sous l'influence directe de la lumière solaire.

C. Le chlore dissous dans l'eau la décompose sous l'influence de la lumière solaire; il y a production d'acide chlorhydrique, dégagement d'oxygène et formation d'acide chlorique.

3. ÉLECTRICITÉ.

31. L'électricité, soit qu'elle agisse instantanément sous la forme d'é-

tincelle ou par commotion, soit qu'elle agisse d'une manière continue sous la forme dite de *courant*, produit encore des effets analogues aux précédents, A, B, C.

A. L'étincelle électrique décompose le gaz ammoniac, les gaz hydrogène arséniqué, séléniuré, sulfuré, phosphuré, carburé, etc.

B. Elle détermine l'union de l'hydrogène avec l'oxygène, tout aussi bien qu'avec le chlore.

C. Le courant électrique établi par la pile, de manière que l'électricité positive se rende dans une coupe de sel ammoniac humide, et l'électricité négative dans du mercure contenu dans la coupe, donne lieu à une décomposition d'eau et de sel, en vertu de laquelle le chlore et l'oxygène se portent au pôle positif, tandis que l'ammoniaque avec l'hydrogène de l'eau et celui de l'acide chlorhydrique vont au pôle négatif, où ils constituent l'amalgame ammoniacal (mercure + Az^2H^6 + 2H).

32. Le courant voltaïque décompose l'eau, et, chose remarquable, chacun de ses éléments se porte à chacun des pôles de la pile.

Un charbon qui sert de conducteur à un pôle, dans un flacon d'oxygène, brûle vivement en dégageant du gaz acide carbonique.

Le fer mis dans l'eau privée d'air n'en dégage pas d'hydrogène, mais s'il est rendu électro-positif par son contact avec un métal, il passera à l'état d'oxyde intermédiaire, et du gaz hydrogène sera mis en liberté.

4. FORCE PHYSIQUE INCONNUE (DE CONTACT OU CATALYTIQUE).

33. Enfin, on connaît aujourd'hui un grand nombre de cas, en chimie, où des actions moléculaires, donnant lieu à des décompositions ou à des combinaisons, ou enfin simultanément aux unes et aux autres, sont déterminées par la présence d'un corps qui paraît, après l'action, être dans le même état qu'auparavant, de sorte qu'il agit sans qu'on soit fondé aujourd'hui à faire dépendre son influence d'une propriété particulière parfaitement définie : on exprime le fait en disant que le corps agit par *sa présence*, ce qui revient à dire qu'on ignore absolument en vertu de quelle propriété il agit. Exemples de ces actions : Le peroxyde de manganèse décomposant l'eau oxygénée;

L'oxyde de cuivre décomposant le chlorate de potasse à une température de 100°;

Une lame de platine déterminant la combinaison lente des gaz oxygène et hydrogène à une température de 200 à 300°.

34. L'action du ferment, dans la fermentation alcoolique, est rapportée, par quelques physiciens, à une influence de simple contact.

TROISIÈME GENRE. — FORCES MÉCANIQUES.

35. Quoique les forces mécaniques soient dans une catégorie fort différente de celle des forces physiques, cependant l'influence en est incontestable; mais on se tromperait si l'on croyait qu'elles ont quelque chose

de spécial, d'essentiel à l'action chimique, comme les forces physiques; c'est, au reste, ce qui sera plus facile à comprendre lorsque nous aurons cité quelques exemples de l'une d'elles.

36. Si l'on comprime rapidement dans une pompe foulante un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène, il y a inflammation produite par l'union de ces deux gaz et formation d'eau.

Est-ce le rapprochement des particules gazeuses par la compression qui a déterminé l'inflammation? Je ne le pense pas; les gaz vivement comprimés se sont assez échauffés pour que leur union se soit opérée.

Si vous chauffez dans un espace fermé un composé d'un principe immédiat fixe et d'un principe immédiat volatil, lesquels seront séparément indécomposables à la chaleur à laquelle on les expose, le composé ne sera pas altéré : telle est la craie, qui, fortement bourrée dans un canon de terre réfractaire, peut être chauffée jusqu'à la fusion sans altération, tandis que sous la pression de l'atmosphère, elle aurait été réduite en chaux et en acide carbonique. Une pression suffisante empêche donc la craie de perdre son acide carbonique.

C'est encore au moyen de la pression qu'on parvient à liquéfier l'arsenic et l'acide arsénieux, en les chauffant dans un espace où la température nécessaire à leur ébullition se trouve plus élevée qu'elle ne le serait sous la simple pression de l'atmosphère.

37. Si l'influence de la pesanteur ne paraît pas aussi prononcée dans les actions chimiques que l'influence de la division qu'on fait subir à un corps par des moyens mécaniques, et surtout que celle de la compression opposée à des corps expansibles, cependant il est incontestable qu'elle ne peut être négligée. Ainsi, dans l'adhésion de deux disques placés horizontalement, le disque inférieur n'étant pas soutenu, il est évident que la pesanteur de toutes les molécules de ce disque agit contre la force de cohésion des surfaces en contact. La pesanteur agit encore dans la couche superficielle de l'atmosphère pour empêcher la diffusion dans l'espace des molécules gazeuses qui la constituent.

§ II.

COMMENT ON PEUT CONCEVOIR LA FORMATION DES COMPOSÉS CHIMIQUES ET LEUR DÉCOMPOSITION AU MOYEN DE CES FORCES.

38. J'ai fait remarquer que l'*affinité élective* n'est point absolue, mais bien relative *aux circonstances* dans lesquelles les corps agissent; de sorte que de deux corps a et b donnés qui sont susceptibles de s'unir chacun séparément à un troisième corps y, il pourra arriver que a dans une circonstance expulsera b de sa combinaison avec y, tandis que dans une circonstance différente l'inverse aura lieu. Conséquemment il est vrai qu'il y a une *affinité élective* dans les deux cas; mais il est vrai en-

core qu'elle n'est point absolue, puisque dans un cas l'*affinité élective* appartient à *a*, tandis que dans l'autre elle appartient à *b*. On voit d'après cela combien l'étude de l'affinité laisserait à désirer si l'on se bornait aux faits généraux précédemment exposés; l'étude des circonstances qui ont une si grande influence sur l'ordre suivant lequel les corps se combinent dans leurs actions mutuelles est évidemment le complément nécessaire de la première étude. C'est en recherchant conformément à cette manière de voir, à évaluer l'influence des circonstances qui ont le plus d'énergie dans l'action chimique, qu'on prépare la solution de cette question finale : *Des corps étant donnés dans des proportions également données, et dans des circonstances de température, de pression, d'exposition à la lumière, d'état électrique, pareillement données, dire ce qui arrivera relativement à l'équilibre chimique, en déterminant les composés qui se formeront à l'exclusion d'autres composés qui seraient susceptibles d'être produits par les matières qui sont en présence, si les circonstances étaient différentes.* Il y a donc là une mécanique toute différente de la mécanique mathématique, puisque des circonstances qui n'ont aucune influence sur les actions que celle-ci étudie sont toutes-puissantes dans la mécanique chimique.

39. Nous allons envisager les actions chimiques les plus remarquables relativement à l'ensemble des forces que nous avons étudiées jusqu'ici isolément d'une manière générale pour en définir les effets, et nous aurons égard aux proportions pondérales suivant lesquelles les corps réagissent.

40. A ce point de vue, nous considérerons les actions chimiques sous deux aspects : l'aspect *synthétique* et l'aspect *analytique*.

1° *Aspect synthétique*. Sous cet aspect, nous étudierons surtout le produit de l'action chimique donnant lieu à des combinaisons.

2° *Aspect analytique*. Sous cet aspect, nous étudierons surtout l'action chimique relativement aux décompositions auxquelles elle donne lieu.

41. La synthèse et l'analyse sont deux opérations générales que la chimie emploie pour connaître les corps au point de vue de leur définition en espèces et au point de vue de l'examen de leurs propriétés. Il n'est aucune science où les idées que ces mots expriment soient aussi claires et aussi précises dans leur application : partout où il y a union, il y a synthèse; partout où il y a séparation, il y a analyse. Mais c'est à cause de cette précision même dans les idées qu'il est bon d'insister sur ce que la plupart des distinctions dans les sciences tiennent à la faiblesse même de notre esprit; que dès lors il faut les prendre pour ce qu'elles sont réellement. Aussi, sous le premier aspect où nous allons étudier les actions chimiques, il y aura souvent à la fois synthèse et analyse, mais nous fixerons particulièrement notre attention sur le produit synthétique, comme sous le second aspect il y aura à la fois analyse et synthèse, mais alors nous fixerons particulièrement notre attention sur les produits que l'analyse aura séparés.

Sous chacun des deux aspects où nous envisageons les actions chimiques, nous parlerons successivement de l'affinité *de solution*, de l'affinité *capillaire*, de l'affinité *d'antagonisme* et de l'affinité *sans antagonisme*.

PREMIER ASPECT. — DE L'ACTION CHIMIQUE AU POINT DE VUE SYNTHÉTIQUE.

1. AFFINITÉ DE SOLUTION.

42. C'est l'affinité en vertu de laquelle un liquide dissout un solide, un gaz ou un autre liquide sans éprouver d'altération dans sa nature.

Ainsi l'eau dissout le sucre et le sulfate de potasse.

Elle dissout le gaz acide sulfureux et le gaz ammoniac.

Elle dissout l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique.

D'après cela l'affinité de solution n'existe pas lorsqu'un métal est dissous par un acide, puisqu'il y a décomposition d'une portion du dissolvant, soit de l'acide, soit de l'eau, soit à la fois de l'acide et de l'eau. Les chimistes de l'école de Lavoisier disaient que dans ces cas il y a *dissolution*, tandis que dans les précédents il y a *solution*.

a. *Solution d'un solide par un liquide.*

43. Deux cas se présentent dans la solution des solides par un liquide : dans le premier, on n'a aucune raison de croire que les molécules du solide soient changées dans leur constitution ; elles sont simplement désagrégées. L'action dissolvante l'emporte sur la force de cohésion moléculaire. Dans le deuxième cas, les molécules du solide éprouvent un changement de composition.

44. *Premier cas.* Dans la lutte de la force dissolvante d'un liquide contre la force de cohésion moléculaire d'un solide, il n'y a pas de phénomène parfaitement défini au moyen duquel on puisse distinguer un état d'équilibre entre les forces opposées qui correspondrait à la neutralité que nous ont offerte les composés d'un acide et d'un alcali énergique, et pour parler d'une manière plus générale, qui correspondrait aux différentes proportions que des corps doués de propriétés antagonistes présentent dans leurs combinaisons définies. A l'égard de l'action d'un liquide sur un solide, il existe autant d'états d'équilibre qu'on peut distinguer de solutions saturées d'un même corps, relativement aux proportions différentes qui constituent chacune d'elles, et qui résultent de la diversité des températures où elles ont été respectivement faites.

En cela, il y a analogie entre les différents états d'équilibre que manifestent les molécules d'un même corps observés à des températures différentes, lorsqu'elles sont sollicitées par la force de cohésion et la force répulsive de la chaleur ; mais il y a cette différence que la force dissolvante, agissant par affinité, ne tend pas, comme la force répulsive de la chaleur, à écarter indéfiniment les molécules qu'elle sollicite.

Si, en général, la force dissolvante s'accroît par l'élévation de température, il existe des substances qui sont plus solubles à froid qu'à chaud, comme le sont l'hydrate de chaux et le butyrate de cette base relativement

à l'eau; il reste à savoir si les précipités qui se forment ont la même composition que les corps avant d'avoir été dissous.

45. *La force de cohésion moléculaire*, étant simplement surmontée dans une solution, lorsque la force dissolvante viendra à s'affaiblir, les molécules des corps dissous se réuniront, et souvent elles cristalliseront, si la séparation se fait lentement.

46. *Deuxième cas.* Si l'on conçoit facilement le cas où une solution s'opère sans que les molécules éprouvent de changements dans leur constitution, parce que le dissolvant les dissout en s'y unissant, en les enveloppant de toutes parts, soit qu'il ne pénètre pas entre les atomes de la molécule, soit qu'il y pénètre, on concevra des solutions où les molécules dissoutes éprouvent un changement dans leur composition spécifique, parce qu'il y aura addition d'une portion du dissolvant qui se fixera en proportion définie à chaque molécule, ou qu'il y aura, au contraire, dissociation d'une partie des atomes des molécules.

47. Lorsque le sulfate de soude anhydre est dissous à froid dans l'eau, il y a combinaison d'eau accusée par un dégagement de chaleur, puis solution d'*une molécule de sulfate de soude hydraté.*

La solution, cristallisant à la température ordinaire, par évaporation spontanée, donne du sulfate de soude hydraté $\ddot{S}\,\dot{S}o + 10\,\dot{H}\dot{H}$. De sorte qu'avant la solution 1 molécule de sulfate de soude en a pris 10 d'eau.

Même résultat pour les chlorures binaires, qui, en se dissolvant dans l'eau, passent à l'état de chlorhydrates.

Chlorure d'antimoine, un peu d'eau....	acide chlorhydrique + chlorure (solution). oxyde d'antimoine + chlorure (précipité).
— — beaucoup d'eau...	solution $6\dot{C}lH + \dot{A}\ddot{t}\dot{A}t$ + aqua.
— de chrôme et eau.....	chlorhydrate de chrôme.
— d'aluminium et eau.....	— d'alumine.
Bichlorure d'étain, peu d'eau.....	cristaux hydratés.
— — beaucoup d'eau.....	acide chlorhydrique et peroxyde d'étain.

48. Lorsque le dissolvant agit également sur les principes immédiats d'un composé, dans beaucoup de cas, surtout lorsque ces principes n'ont pas une grande affinité naturelle, le composé seul éprouvera de grands changements dans la solution.

Peu d'eau dissout l'azotate de bismuth.

Plus d'eau sépare de la solution du sous-azotate.

Plus d'eau encore faisant disparaître le précipité, on doit considérer le liquide non plus comme une solution d'azotate de bismuth neutre, mais comme du sous-azotate dissous dans de l'eau et de l'acide azotique.

b. *Solution d'un gaz dans un liquide.*

49. Lorsqu'un gaz est dissous par un liquide, la force antagoniste de l'affinité est la force répulsive dont les molécules des gaz sont animées, ou la force qui tend à maintenir l'état gazeux, *force* qu'on peut appeler *expansive* avec plusieurs auteurs.

Évidemment l'élévation de la température sera contraire à l'affinité du liquide pour le gaz.

Deux cas généraux peuvent avoir lieu dans la solution d'un gaz par un liquide :

1° Le gaz est dissous sans que sa molécule forme une combinaison définie avec le gaz liquide ;

2° Le gaz est dissous de manière que sa molécule forme une combinaison définie avec le liquide.

50. *Premier cas.* Les gaz peu solubles dans l'eau, tels que l'azote, l'oxygène, l'acide carbonique, sont dans ce cas. La congélation défait la solution.

51. *Deuxième cas.* Les gaz très-solubles forment très-probablement des combinaisons définies qui peuvent se dissoudre en proportion indéfinie dans l'eau.

Le chlore forme dans l'eau refroidie au-dessous de 8° des cristaux d'hydrate ; à une certaine température, la solution n'est plus que celle du chlore dans le liquide.

c. *Solution mutuelle de deux liquides.*

52. Il faut distinguer deux circonstances qui peuvent se présenter dans la solution de deux liquides : celle où ils s'unissent en toutes proportions sans former de combinaison définie, et le cas où une combinaison définie, formée d'abord, est dissoute ensuite en proportion indéfinie dans un des liquides.

2. AFFINITÉ CAPILLAIRE.

53. J'appelle *affinité capillaire*, l'affinité exercée par un corps solide, qui conserve sa forme apparente et qui agit surtout par les molécules de sa surface : de là l'épithète de capillaire que je donne à l'affinité exercée dans cette circonstance.

L'affinité capillaire peut avoir lieu :

1° Entre deux corps solides ;

2° Entre un solide et des corps à l'état liquide ;

3° Entre un solide et des corps à l'état gazeux.

Les combinaisons produites sous l'influence de l'affinité capillaire sont généralement en proportions indéfinies, mais elles pourraient à la rigueur avoir lieu en proportions définies, dans le cas d'une affinité prononcée entre le corps solide et celui qui s'y combine.

a. *Affinité capillaire entre deux solides.*

54. Le cas le plus remarquable de cette affinité est celui qui se manifeste dans le procédé de l'aciération du fer par voie de cémentation.

b. *Affinité capillaire entre un corps solide et un corps à l'état liquide.*

55. Cette affinité est extrêmement fréquente : tous les composés chimiques que l'on prépare dans les arts de la teinture et du tannage en sont des exemples.

56. On peut attribuer encore à l'affinité capillaire l'état où se trouve

sinon toute l'eau qui donne aux tissus frais des animaux les propriétés physiques dont ils jouissent, du moins une portion de ce liquide.

c. *Affinité capillaire entre un solide et un gaz.*

57. Tous les corps poreux qui absorbent des gaz, des corps odorants, sont encore des exemples de l'affinité capillaire.

3. AFFINITÉ D'ANTAGONISME.

58. Dans l'état actuel de nos connaissances, l'affinité mutuelle des acides et des alcalis étant la plus forte que nous connaissions parmi celles des corps composés, un corps acide mis en présence de corps qui peuvent constituer un alcali ou une base salifiable déterminera la formation de ce dernier corps, et réciproquement.

FORCE ACIDE ET FORCE ALCALINE.

a. *Force acide.*

59. *Premier exemple.* L'eau n'est pas décomposée par le fer à la température ordinaire pendant un contact de quelques heures; si l'on ajoute au mélange de l'acide sulfurique, du gaz hydrogène se dégage pendant que l'oxygène forme avec le fer et l'acide sulfurique du sulfate de protoxyde de fer.

On fait donc dépendre la décomposition de l'eau de l'affinité de l'acide sulfurique pour l'oxygène et le fer constituant le protoxyde de ce métal. Toutes choses égales d'ailleurs, plus le fer est divisé, plus le sulfate de protoxyde de fer produit se trouve dans des conditions de facile dissolution, et plus l'effet est rapide.

La diminution de la force de cohésion du fer opérée par voie mécanique (division physique), et la dissolution par voie chimique du composé produit, favorisent donc l'action chimique de l'acide, de l'eau et du fer.

60. *Deuxième exemple.* L'état électro-positif qu'un métal plongé dans un acide est susceptible de prendre peut encore concourir avec l'affinité d'un acide pour un alcali et déterminer la formation de cet alcali aux dépens de l'eau: c'est ce qu'on observe surtout lorsqu'on met du zinc parfaitement pur dans de l'acide sulfurique faible; à peine est-il attaqué; mais s'il est allié d'un métal qui le rendra électro-positif, alors la décomposition sera plus ou moins rapide.

L'étain dans l'acide nitrique à 6° de l'aréomètre présente le phénomène remarquable d'une dissolution sans dégagement de gaz, par la raison que l'hydrogène provenant de l'eau décomposée forme de l'ammoniaque avec l'azote d'une portion d'acide décomposée; dès lors on peut dire que l'acidité donne lieu à la formation de deux bases, le protoxyde d'étain et l'ammoniaque.

61. Il est des cas où l'acide azotique très-concentré n'a aucune action sur un métal qu'il dissoudrait s'il était moins concentré. Il suffit d'une

circonstance légère pour déterminer l'action. Il est difficile de donner la cause précise de l'inertie des corps dans cette circonstance; cependant on peut comprendre que plus l'acide est pur, plus sa cohésion est grande relativement à la disposition qu'il a pour mouiller le métal.

b. *Force alcaline.*

Ce que nous avons dit de la force acide pour déterminer la production d'une base salifiable peut s'appliquer au cas contraire où un alcali est en présence d'éléments capables de produire un acide.

Exemples : 1° Ainsi la potasse, mise en contact avec l'eau et le zinc, donne lieu à un dégagement d'hydrogène et à une formation d'oxyde de zinc qui jouent le rôle d'acide relativement à la potasse;

2° Le changement de la stéarine, de l'oléine, etc., en glycérine et en stéarate et oléate sous l'influence alcaline;

3° La tendance du sulfure de potassium à se changer en sulfate par son union avec l'oxygène.

---

62. Si une température plus élevée que celle de l'atmosphère peut favoriser l'action de la force acide ou de la force alcaline, cependant il ne faut pas dépasser une certaine limite, du moins toutes les fois qu'il y a en présence des atomes de diverses espèces susceptibles de donner naissance à des composés doués à différents degrés de la volatilité ; car alors les composés salins qui ne sont pas formés de principes immédiats fixes, tels que l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide silicique, la chaux, la strontiane, la baryte, etc., tendent à se réduire en composés binaires représentés par un comburant et un combustible, ou à la fois par un de ces composés et un corps simple.

FORCE COMBURANTE ET FORCE COMBUSTIBLE.

63. Les produits matériels de ces deux forces étant généralement des composés binaires, il doit arriver que ceux qui résultent de l'union d'un comburant énergique avec un combustible énergique auront une grande stabilité, et conséquemment pourront se produire à des températures très-élevées; dès lors il ne sera pas surprenant qu'en faisant réagir des acides oxygénés sur des combustibles à des températures fort élevées, au lieu d'obtenir des sels, on n'obtienne que des oxydes.

Il est évident encore que dans les réactions d'un corps simple sur un composé binaire, où il y a substitution du premier à un des éléments du composé, l'élément expulsé doit être l'analogue du corps expulsant.

DE L'INTERVENTION DE LA FORCE EXPANSIVE DE LA CHALEUR RELATIVEMENT AUX FORCES COMBURANTE ET COMBUSTIBLE, ACIDE ET ALCALINE.

64. La force expansive de la chaleur peut intervertir l'ordre de plus grande affinité qu'on puisse observer entre des corps antagonistes.

Exemples : 1° Un comburant volatil médiocrement énergique, tel que l'iode, pourra être expulsé de sa combinaison avec un combustible fixe par un comburant beaucoup plus faible que lui, mais qui est capable de former un composé avec le combustible.

2° L'acide borique, qui a une acidité très-faible, mais qui est fixe, est susceptible d'éliminer au feu l'acide sulfurique des sulfates à bases fixes.

4. AFFINITÉ SANS ANTAGONISME.

65. Une des conséquences de la manière dont nous avons envisagé la *force d'affinité considérée relativement au non-antagonisme des corps qu'elle réunit* (pages 142 et suiv.), c'est que cette affinité agit surtout dans l'intérieur des végétaux et des animaux pour former les principes immédiats dont les atomes sont nombreux et dans lesquels ceux qui sont combustibles prédominent sur les autres. Ce que nous venons de dire sur l'influence de la température dans l'action des corps explique comment ces unions sont possibles, puisque la température est peu élevée dans les êtres vivants, et que les corps réagissent en général à l'état naissant.

DEUXIÈME ASPECT. — DE L'ACTION CHIMIQUE AU POINT DE VUE ANALYTIQUE.

1. AFFINITÉ DE SOLUTION.

66. Si l'on se rappelle la manière dont nous avons envisagé l'affinité de solution au point de vue synthétique, les deux forces que nous avons distinguées dans les cas où le corps à dissoudre est solide ou bien gazeux, il sera facile d'expliquer l'influence des circonstances où ces deux sortes de solutions se défont.

67. A. En effet, dans les cas de la solution d'un solide dans un liquide, l'affinité du liquide a surmonté la force de cohésion en vertu de laquelle le solide existait à cet état; en outre, nous avons vu l'influence de la chaleur pour favoriser ce résultat. Eh bien ! que la température de la solution s'abaisse ou que l'évaporation diminue la proportion du liquide par rapport au solide, et l'on concevra très-bien comment, la force dissolvante s'affaiblissant, le corps dissous tendra à repasser à l'état solide, et pourquoi il se précipitera dès que le liquide sera parvenu au-dessous de la saturation. Maintenant, si les molécules qui se séparent en vertu de l'insolubilité sont dans une condition convenable, elles cristalliseront en vertu de leur cohésion mutuelle.

68. B. Pour le cas de la solution d'un fluide élastique dans un liquide, on conçoit que l'élévation de la température, la diminution de la pression de l'atmosphère quelconque qui comprime la solution, favoriseront la séparation de ce fluide; dès lors il est facile, d'après cette considération, de s'expliquer l'effet du vide sur une solution de ce genre.

69. C. Les vues précédentes sont applicables au cas où deux liquides étant dissous l'un par l'autre, ils diffèrent par la disposition à se coaguler ou par la disposition à prendre l'état élastique. En effet, on conçoit que

l'action du froid pourra opérer la congélation de l'un à l'exclusion de l'autre, et qu'un résultat analogue, quant à la séparation des deux liquides, pourra avoir lieu par une élévation de température qui vaporisera l'un des deux, soit à l'exclusion de l'autre, soit en une proportion beaucoup plus forte.

2. AFFINITÉ CAPILLAIRE.

A. *Deux corps qui se sont unis par affinité capillaire à l'état solide.*

70. Deux corps qui se sont combinés par cémentation dans un espace limité peuvent, dans un espace illimité, être séparés par la chaleur, si l'un est volatil et l'autre fixe, soit absolument, soit relativement au premier.

71. Deux corps qui se sont combinés par cémentation dans une atmosphère neutre ou dans le vide peuvent être séparés par l'action d'un gaz comburant qui agira exclusivement sur l'un d'eux pour former un composé volatil. Ainsi, du platine qui se sera arséniuré par cémentation, de l'argent qui se sera sulfuré par cémentation, reviendront à l'état de pureté lorsqu'on les chauffera au milieu de l'air sans les fondre : l'arsenic se changera en acide arsénieux et le soufre en acide sulfureux.

B. *Un corps solide qui s'est uni à un corps qui était en solution dans un liquide.*

72. Dans beaucoup de cas, et en teinture, par exemple, où des étoffes ont enlevédes corps qui étaient en solution dans un liquide en se combinant intégralement avec les corps dissous, comme cela a lieu pour le coton et l'alun, la combinaison peut être détruite en élevant la température de l'eau et en la faisant agir en grande quantité.

Lorsque le sulfate de cuivre s'est uni à la laine à froid, on peut l'en séparer, du moins pour la plus grande partie, en faisant réagir une grande masse d'eau froide par des lavages successifs. Si l'on élevait la température, la séparation deviendrait impossible, parce que le soufre de la laine formerait, avec le cuivre, un sulfure insoluble.

L'eau peut enlever pareillement des matières colorantes neutres qui se sont fixées aux étoffes, et, à plus forte raison, des acides et des bases qui sont pareillement susceptibles de s'y combiner.

73. Si une étoffe s'est unie à l'acide ou à la base insoluble qui faisait partie d'un sel, on pourra séparer de l'étoffe ce principe en recourant à un corps qui en sera l'antagoniste, mais qui jouira de la propriété de former avec lui un composé soluble dans l'eau. C'est ainsi que de la laine, de la soie, du coton qui se sont unis à du peroxyde de fer par leur immersion dans un bain ferrugineux, peuvent être dépouillés de cet oxyde en les plongeant dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Lorsqu'il s'agit de la laine, il ne faut pas opérer au-dessus de 45° ; autrement on produirait, par l'effet de la chaleur, une combinaison de laine et d'oxyde de fer qui serait très-stable.

74. Il est des cas où l'on peut séparer un corps qui a été fixé par affi-

nité capillaire à un autre corps, en recourant à une affinité élective. Je citerai, pour exemple de ce cas, les faits suivants : On expose une gravure dans l'eau d'iode; celui-ci se porte sur les noirs de la gravure, de préférence au blanc du papier. En appliquant la gravure dont les noirs sont iodés sur l'enduit amylacé d'une plaque de verre, l'image de la gravure apparaît en bleu d'iodure d'amidon; puis, en appliquant cette image bleue mouillée sur une plaque de cuivre, l'amidon se décolore, il cède l'iode au cuivre, et les traits des dessins sont reproduits sur ce métal en iodure cuivreux. Ces faits remarquables ont été découverts par M. Niepce de Saint-Victor.

C. *Un corps solide uni par affinité à un corps qui était à l'état gazeux.*

75. Les gaz et les vapeurs qui ont été absorbés par des solides peuvent en être séparés en totalité ou en grande partie, au moyen de la chaleur qui augmente la tension des fluides élastiques, condensés à la surface du solide, ou bien en exposant les solides au vide. Il est entendu que celui-ci doit être entretenu de manière que la vapeur ne s'y accumule pas.

76. La présence d'un liquide diminue beaucoup la faculté qu'ont certains corps poreux d'absorber les gaz : ainsi l'eau mise en contact avec le charbon saturé d'un gaz peu soluble met en liberté une portion de ce gaz.

3. AFFINITÉ D'ANTAGONISME.

77. L'affinité d'antagonisme, considérée au point de vue analytique, c'est-à-dire au point de vue des décompositions que les corps éprouvent, comprend les faits les plus complexes de la mécanique chimique ; et, ce qui arrive toujours dans les sujets compliqués, la difficulté inhérente à l'interprétation théorique de ces faits a été augmentée par le défaut de précision du langage dont on s'est servi pour exprimer cette interprétation. Cette remarque s'applique surtout à la manière dont on a parlé,

1° De la substitution d'un acide ou d'une base à un autre acide ou à une autre base, lorsqu'il y a précipitation d'un corps expulsé dans une solution saline;

2° De l'échange mutuel opéré entre les principes immédiats analogues de deux solutions salines que l'on mêle, lorsqu'il peut se produire un sel moins soluble que ceux qui existaient avant le mélange.

78. En remplaçant l'expression de *force de cohésion* dont Berthollet s'est servi pour expliquer la réaction, par le mot *insolubilité,* je triompherai de la difficulté dont je parle.

Il est important de faire remarquer que le mot insolubilité employé dans le sens absolu désigne le *néant d'affinité* d'un liquide pour un certain corps; dès lors on ne peut employer l'expression de *force d'insolubilité* ou même celle de *force de cohésion* pour expliquer théoriquement l'insolubilité d'un corps dans un liquide; car supposons isolée *une molécule de gomme arabique :* elle est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il en est de même d'une molécule de *résine :* elle est insoluble dans l'eau

et soluble dans l'alcool. Nous prenons ces faits comme des propriétés essentielles à une molécule de gomme ou à une molécule de résine ; ils rentrent dans le cas général de l'affinité élective dont nous n'expliquons pas la cause première, mais dont nous exprimons l'existence en disant qu'il y a affinité entre l'eau et la gomme, entre l'alcool et la résine, et néant d'affinité ou insolubilité absolue entre l'alcool et la gomme, entre l'eau et la résine. Dans le cas de solution, il y a force d'affinité ; dans le cas d'insolubilité, il y a *néant de force.*

Si maintenant vous considérez un ensemble de molécules de gomme ou de résine, il est certain que la force de cohésion qui les réunit en *agrégat* tend à les maintenir contre tout changement, et qu'il ne peut y avoir de solution de l'agrégat sans que cette force soit surmontée; mais évidemment dans le cas d'*insolubilité absolue* l'influence de la force de cohésion est nulle dans le phénomène, puisqu'on le conçoit clairement avec une seule molécule libre de toute force de cohésion tout aussi bien qu'avec un ensemble de molécules (6).

79. Je vais examiner, au point de vue théorique, les six cas suivants, où il y a décomposition chimique, afin de rechercher les causes auxquelles on peut les attribuer :

Premier cas. Action des dissolvants sur les principes immédiats d'un sel qui sont inégalement solubles;

Deuxième cas. De la force d'expansibilité ou de la volatilité considérée relativement à la décomposition d'un sel par un acide, par un alcali ou par un sel ;

Troisième cas. Influence de l'insolubilité considérée dans la précipitation produite par l'addition d'un acide ou d'un alcali à la solution d'un sel ;

Quatrième cas. Influence de l'insolubilité dans la décomposition mutuelle des sels solubles ;

Cinquième cas. Intervention d'un corps combustible dans la décomposition d'un sel dissous dans l'eau ;

Sixième cas. Intervention d'un corps comburant dans la décomposition partielle d'un composé ternaire ou quaternaire dont les éléments sont unis en vertu d'*affinités* simples non antagonistes (*substitution*).

PREMIER CAS. — *Action des dissolvants sur les principes immédiats d'un sel qui sont inégalement solubles.*

80. Si l'action des dissolvants est généralement plus faible que l'affinité d'antagonisme existant entre un acide et une base salifiable, ce serait une erreur d'en conclure que l'*affinité qui produit une neutralisation étant une force essentiellement supérieure à l'affinité d'un dissolvant pour les corps qu'il dissout, il n'y aura aucun sel susceptible d'être décomposé en tout ou en partie par un dissolvant dont l'affinité est plus ou moins différente pour chacun des principes immédiats de ce sel.* D'après les remarques faites précédemment (42 et suiv.), il est évident que la température à laquelle

le dissolvant agira, et sa proportion relativement au sel, auront une grande influence sur le résultat.

81. Parmi les sels formés d'une base insoluble dans l'eau et d'un acide qui s'y dissout, il en est qui sont réduits par l'action de ce liquide en sous-sel et même en oxyde qui ne se dissout pas, et en acide qui se dissout en entraînant une proportion variable d'oxyde, ou plutôt de sous-sel. Un résultat inverse peut avoir lieu pour un sel dont la base est soluble et l'acide insoluble.

On voit donc comment *l'insolubilité d'un des principes d'un sel dans un liquide capable de dissoudre l'autre principe peut devenir une cause de la décomposition de ce sel.*

Cette décomposition peut être due à la faible affinité mutuelle des deux principes immédiats du sel, relativement à l'affinité du dissolvant, qui est d'ailleurs peu énergique ; ou bien encore à l'énergie de l'affinité du dissolvant pour un des principes du sel, ces principes pouvant, d'ailleurs, être unis en vertu d'une affinité énergique. Ces deux cas peuvent exister ; mais ce serait aller au delà des faits connus que de vouloir ranger aujourd'hui les sels décomposables par un dissolvant en deux groupes relativement à la distinction que je viens d'établir.

82. Peu d'eau mise avec le stéarate de potasse ne l'altère pas ; mais 100 parties d'eau froide le réduisent en potasse qui est dissoute, et en bistéarate qui ne l'est pas.

On voit donc comment le principe soluble dans l'eau, la potasse, est séparé en partie par une quantité suffisante de ce liquide froid avec l'acide stéarique qui est absolument insoluble, et comment l'affinité de cet acide retient l'autre partie de la potasse.

83. L'éther, dissolvant mieux l'acide stéarique que la potasse, a une action fort différente de celle de l'eau. En effet, c'est de l'acide qu'il enlève au stéarate ; et si on le fait réagir à chaud sur le bistéarate de potasse, on peut réduire celui-ci en stéarate neutre.

Une conséquence de l'action de l'eau et de l'éther sur le stéarate de potasse, est qu'on pourrait réduire ce sel en ses deux principes immédiats, en le soumettant à l'action successive de l'eau et de l'éther.

84. Enfin, l'alcool dissolvant également bien la potasse et l'acide stéarique, il n'y a pas de raison pour qu'il décompose le stéarate neutre de potasse et le bistéarate.

C'est aussi ce que l'expérience démontre. Ces deux sels sont dissous sans altération par l'alcool bouillant, et par le refroidissement ils s'en séparent en cristaux.

DEUXIÈME CAS. — *De la force d'expansibilité ou de la volatilité considérée relativement à la décomposition d'un sel par un acide, par un alcali ou par un sel.*

85. Un acide volatil est expulsé d'un sel par un acide plus fixe ou

moins volatil que le premier, dans les circonstances où la réaction a lieu.

Prenons pour exemple une solution de carbonate de soude ou de potasse dans laquelle on verse de l'acide azotique ; celui-ci s'unit à l'alcali, et le gaz acide carbonique se dégage avec effervescence. On conçoit que, dans le carbonate alcalin, la force expansive qui anime le gaz carbonique libre de toute combinaison, aux températures et aux pressions ordinaires, est surmontée en raison de l'affinité mutuelle de l'acide et de l'alcali ; mais cette force n'étant pas détruite pour cela, dès que l'affinité de l'acide azotique pour l'alcali vient à concourir avec celle de l'acide carbonique, celle-ci s'affaiblit de toute la tendance qu'il a à prendre l'état gazeux, et il arrive un moment où la décomposition est opérée en vertu de cette tendance.

86. On conçoit qu'il y aura beaucoup de cas qui rentreront dans l'explication que je viens de donner de la décomposition d'un carbonate alcalin par l'acide azotique.

Ainsi, on conçoit que, quand il s'agira d'un carbonate insoluble, l'acide décomposant devra être dans la condition de former une solution avec la base du carbonate.

On conçoit encore qu'il y aura tel acide fixe au feu, comme l'acide silicique, par exemple, qui, à l'aide de la chaleur, pourra décomposer des sels très-stables, mais dont les acides sont susceptibles de se volatiliser, soit sans décomposition, soit en en subissant une.

87. Il est évident que, dans le cas où il s'agit d'un sel ammoniacal, dont la base est volatile, la force expansive intervient lorsqu'on a mis ce sel en contact avec une base fixe et dans des circonstances où l'ammoniaque peut prendre l'état élastique.

88. La théorie est encore applicable aux cas d'un sel ammoniacal, le sulfate, par exemple, qui est chauffé avec du sous-carbonate de chaux. On obtient du carbonate d'ammoniaque sublimé et un résidu fixe de sulfate de chaux. Les tendances différentes à l'expansion et l'affinité mutuelle des corps fixes d'une part, et l'affinité mutuelle des corps volatils d'une autre part, expliquent le résultat de la réaction des corps. En effet, la chaleur, tendant à volatiliser l'acide carbonique et l'ammoniaque d'une part, affaiblit l'affinité de l'acide sulfurique pour l'ammoniaque et celle de l'acide carbonique pour la chaux, en même temps que l'affinité mutuelle de l'acide sulfurique et celle de la chaux tendent à constituer un sel fixe à la température où le carbonate d'ammoniaque peut se former par l'affinité mutuelle de l'acide et de la base qui sont tous les deux volatils. Nous verrons plus tard la nécessité de considérer les affinités qui donnent lieu à la formation du sulfate de chaux et du carbonate d'ammoniaque, comme relative à la circonstance dans laquelle s'effectue la réaction, c'est-à-dire à une certaine température agissant sur des matières sèches.

TROISIÈME CAS. — *Influence de l'insolubilité dans la précipitation produite par l'addition d'un acide ou d'une base à la solution d'un sel.*

89. Lorsqu'un sel dissous dans un liquide est formé d'un principe immédiat soluble et d'un principe immédiat insoluble dans ce même liquide, on doit voir dans l'*insolubilité* du dernier principe une cause tendant incessamment à opérer la décomposition du sel, puisque cette tendance est opposée à l'affinité dissolvante du liquide qui tend à retenir le principe soluble en solution.

De là les conséquences suivantes :

90. PREMIÈRE CONSÉQUENCE. — Toute force qui tendra à affaiblir l'affinité du principe soluble pour le principe insoluble favorisera la séparation des deux principes l'un d'avec l'autre. *Ce sera le cas de l'action d'un corps soluble doué d'une affinité antagoniste de celle du corps soluble.*

Premier exemple. Une solution de sulfate de magnésie précipite de la magnésie hydratée lorsqu'on y ajoute de la potasse, qui, en s'unissant à l'acide sulfurique, forme un sel soluble dans l'eau.

Deuxième exemple. Une solution de colombate ou de stannate de potasse précipite de l'acide colombique ou de l'acide stannique lorsqu'on y ajoute de l'acide azotique, qui, en s'unissant avec la potasse, forme un sel soluble dans l'eau.

91. DEUXIÈME CONSÉQUENCE. — Toute force qui tendra à augmenter la tendance du principe insoluble à se séparer favorisera la séparation de l'un des principes du sel d'avec l'autre. Ce sera le cas de l'*action d'un corps soluble antagoniste du principe soluble, qui pourra former avec ce dernier un sel insoluble.*

Exemple. Une solution d'oléate de potasse dans l'eau est réduite par l'eau de chaux, l'eau de strontiane ou l'eau de baryte, en potasse pure qui reste en solution, et en oléate de chaux, de strontiane ou de baryte qui se précipite.

Il ne faut pas perdre de vue que, dans les cas particuliers qui rentrent dans le cas général dont je parle, le corps qui est mis en liberté n'a pas la faculté de dissoudre le composé qui se précipite.

92. Je pourrais, à la rigueur, me borner à ce que je viens de dire du troisième cas ; cependant, pour les personnes qui veulent approfondir l'étude d'un des sujets les plus importants de la mécanique chimique, j'entrerai dans quelques détails propres à donner plus de précision à l'état actuel de nos connaissances, lorsqu'on envisage le sujet au point de vue critique.

93. Pour bien comprendre le troisième cas, il faut considérer deux bases puissantes en présence d'un acide puissant, ou deux acides puissants en présence d'une seule base dans un dissolvant neutre, comme se partageant également le principe antagoniste, ou, ce qui revient au même, se représenter les trois corps pêle-mêle. C'est dire que, dans cette solu-

tion, il n'y a pas de motifs pour croire à un arrangement moléculaire plutôt qu'à un autre.

a. Mais si un des acides en présence d'une même base a évidemment plus de puissance que l'autre, il y a une grande probabilité que la base est unie à l'acide puissant et que le sel est dissous dans l'acide faible. Tel me semble être l'état du phosphate de chaux dissous dans l'acide acétique.

b. Lorsque deux acides puissants sont en présence d'une base, et que la combinaison de l'un de ces acides avec la base est insoluble dans l'eau, le sel insoluble se forme. D'après les idées que j'ai émises sur l'insolubilité considérée comme *néant d'affinité*, ce n'est point à la force de cohésion qu'il faut attribuer ce résultat, mais bien à l'*affinité* envisagée non plus d'une manière absolue, mais relative au dissolvant ou à son affinité pour les sels qui peuvent être produits. Or, si le *pêle-mêle* peut être admis dans le cas où deux principes puissants sont en présence d'un principe antagoniste également puissant dans un liquide dissolvant neutre, il n'en est plus de même si l'un des principes solubles peut former avec le principe antagoniste un composé insoluble ; car il est évident que, pour que ce composé ne se forme pas, le dissolvant représenté par le liquide neutre et le principe libre doit surmonter l'affinité en vertu de laquelle les deux corps ont tendance à faire un sel insoluble. Or, si le composé est réellement insoluble, on ne voit point pourquoi il ne se formerait pas, puisque les molécules sont libres dans leur état liquide.

Exemple. Le sulfate de baryte étant insoluble dans l'eau et dans la plupart des acides étendus de ce liquide, on voit comment l'acide sulfurique doit décomposer radicalement l'azotate de baryte et mettre l'acide azotique en liberté.

c. Il existe des sels insolubles formés d'un acide puissant qui sont susceptibles d'être décomposés par un acide puissant formant un sel doué d'une solubilité incontestable, quoique faible. Est-ce contre la théorie ? Non. Ainsi le phosphate de chaux mis en présence de l'acide sulfurique donne du sulfate de chaux. Pourquoi ? Parce que la base tend à se partager entre les deux acides, et que l'acide phosphorique peut perdre de la chaux sans cesser d'être attiré par elle ; alors il devient phosphate acide de chaux, lequel est soluble dans l'eau. Maintenant, le sulfate de chaux étant bien moins soluble, il se sépare ; et il y a plus, car il est possible de séparer toute la chaux de l'acide phosphorique en employant une quantité suffisante d'acide sulfurique, et si l'on remplace l'eau par l'alcool qui ne dissout pas le sulfate de chaux, conformément aux idées précédentes, on favorise la décomposition totale du phosphate de chaux.

d. Le rôle que je fais jouer au dissolvant est justifié encore par beaucoup d'exemples. Les sous-carbonates sont décomposés avec une grande facilité par la plupart des acides capables de dissoudre les bases, de sorte que si la solution n'a pas lieu, la décomposition ne s'opère pas.

Le sous-carbonate de baryte n'est pas décomposé par l'acide azotique concentré, qui ne peut dissoudre l'azotate de baryte ; mais ajoutez de l'eau, la décomposition s'opère.

e. L'azotate d'argent en solution dans l'eau n'est pas décomposé par l'acide oléique, lequel est tout à fait insoluble dans ce liquide; mais si l'on dissout l'acide dans l'alcool et qu'on le mêle à une solution alcoolique d'azotate d'argent, l'oxyde quittera l'acide azotique pour se précipiter à l'état d'oléate, lequel est insoluble dans l'acide azotique étendu d'alcool.

f. La proportion du dissolvant variant, l'ordre d'affinité peut être fort différent avec des proportions différentes. L'exemple le plus remarquable est celui du sous-carbonate de potasse ou de soude en présence de l'eau et de la chaux.

Exemple. Lorsqu'on traite 4 parties de sous-carbonate de potasse par 2 de chaux préalablement éteinte et 70 d'eau froide, la chaux enlève tout l'acide carbonique à la potasse (sauf une petite quantité qui peut rester unie à la potasse ou se trouver à l'état de sous-carbonate de chaux dissous dans l'eau de potasse. Il est évident que, dans cette circonstance, la potasse, à l'état de solution où elle se trouve, étant incapable de dissoudre le sous-carbonate de chaux représenté par son acide carbonique et la chaux en présence, elle cède son acide à la chaux, et le composé se précipite. Mais si l'on fait concentrer le liquide, la potasse acquiert assez d'énergie pour s'emparer de l'acide carbonique qui s'était d'abord uni à la chaux. Dans cette circonstance, il faut considérer deux bases en présence d'un acide. La chaux est insoluble, pour ainsi dire, dans la petite quantité d'eau où se passe la réaction; tandis que la potasse et l'acide carbonique peuvent s'y dissoudre. Eh bien, c'est en vertu de cette affinité de la potasse et de la solubilité de l'acide carbonique dans cette potasse que la chaux, corps insoluble, lui cède son acide, parce qu'en effet la potasse a bien plus d'énergie alcaline que la chaux.

g. Il existe des cas, je l'avoue, où il est difficile de prévoir les résultats de l'action des corps mis en présence : par exemple, lorsque des bases inégalement puissantes sont en présence d'un même acide avec lequel elles peuvent former des sels très-inégalement solubles. Ainsi, quand vous versez de la potasse dans du sulfate de chaux, celle-ci est séparée, parce que la chaux est moins soluble que le sulfate de chaux, et que la potasse est plus puissante comme alcali. Mais si l'on versait de l'eau de chaux dans de l'eau saturée de sulfate de potasse, ne pourrait-on pas dire que le sulfate de chaux étant peu soluble, il devrait se produire en raison de son peu de solubilité ?

QUATRIÈME CAS. — *Influence de l'insolubilité dans la décomposition mutuelle de deux sels solubles qui ne contiennent ni un même acide, ni une même base.*

94. L'influence de l'insolubilité dans le mélange de deux sels différant par l'acide et la base, mais dissous par un même liquide, est si grande,

qu'en général on peut prévoir l'ordre suivant lequel deux acides et deux bases alcalines qui seront en présence s'arrangeront pour constituer deux sels, lorsqu'on sait d'ailleurs le degré de solubilité dans le dissolvant des différents sels que les acides et les bases en présence peuvent constituer. La prévision du résultat de la réaction n'est pas bornée au cas d'insolubilité de l'un ou des deux sels nouvellement produits, elle s'applique encore au cas où les nouveaux produits, sans cesser d'être solubles, l'étant inégalement, la proportion du dissolvant est insuffisante pour les tenir tous les deux en solution.

C'est à Berthollet que l'on doit la généralisation des faits concernant la décomposition mutuelle de deux sels différant l'un de l'autre par l'acide et la base, généralisation qu'on peut formuler ainsi : *Toutes les fois que deux sels différant par l'acide et par la base sont dissous dans un même liquide, ils se décomposent mutuellement, si du mélange de leurs solutions respectives il résulte un ou deux sels moins solubles qu'ils ne le sont, et si d'ailleurs ils ne peuvent produire un sel double.*

Exemple. Supposons des quantités équivalentes d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, de soude et de magnésie, dissoutes dans l'eau.

On peut, avec Berthollet, les considérer comme pêle-mêle, tant que l'eau est en quantité suffisante pour les dissoudre.

Mais faisons évaporer à chaud la liqueur, du *chlorure de sodium* cristallisera à la surface du liquide ; de l'eau provenant de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène de la soude se formera ; enfin du *sulfate de magnésie* restera en solution. Ce résultat est conforme à la loi, puisque dans l'eau chaude le chlorure de sodium est moins soluble que le sulfate de magnésie.

Exposons la solution convenablement concentrée à une température voisine de 0°, du sulfate de soude hydraté cristallisera et du chlorhydrate de magnésie restera en solution. Résultat encore conforme à la loi, puisque à une basse température le sulfate de soude hydraté est moins soluble que le chlorhydrate de magnésie.

95. La loi de Berthollet est une des plus belles généralisations de l'observation appliquée à la théorie des actions moléculaires. Cependant, en en rapportant la cause à la *force de cohésion*, il s'est servi d'une expression qui a donné lieu à des *critiques fondées* et aussi à des *interprétations inexactes*. En effet, la *force de cohésion* agissant sur des molécules homogènes simples ou composées, il faut que celles-ci existent préalablement; et, en outre, comme plusieurs molécules sont nécessaires pour constituer un agrégat, il en résulte, comme je l'avais fait remarquer dès 1818, que la décomposition d'une molécule d'azotate de baryte par une molécule de sulfate de potasse serait impossible, par la raison que l'échange ne donnant lieu qu'à une seule molécule du sulfate de baryte, il ne pourrait point y avoir d'agrégat ; dès lors il serait impossible que la force de cohésion pût avoir quelque effet d'après cette considération. Je proposai à Berthollet de substituer l'expression d'*insolubilité* à celle de *cohésion ;*

il approuva ma proposition et m'autorisa à le dire. C'est conformément à cette manière de voir que j'ai considéré l'insolubilité et que j'ai défini la constitution d'une molécule d'un corps composé, en la faisant dépendre de la *force d'affinité*, à laquelle obéissent les atomes des corps simples qui la composent, tandis que j'ai fait dépendre la constitution de l'agrégat de plusieurs de ces molécules de la *force de cohésion moléculaire* qui les réunit (6). Or, comme l'insolubilité dans un liquide se conçoit parfaitement, aussi bien avec une seule molécule qu'avec plusieurs, ainsi que j'en ai fait la remarque précédemment (78), on ne pourrait admettre avec quelque raison qu'il n'y aurait pas de décomposition mutuelle, si l'on mêlait à l'état de solution une molécule de sulfate de soude avec une molécule d'azotate de baryte.

96. Exposons maintenant la manière dont nous concevons, au point de vue mécanique, la décomposition mutuelle de deux sels solubles dissous dans un même liquide.

Lorsqu'un sel est dissous par un liquide, sans que sa molécule éprouve de changements de constitution, la force dissolvante surmonte simplement la *force de cohésion moléculaire*. Tel est le cas de l'eau dissolvant le sulfate de potasse ou l'azotate de baryte.

Si les solutions des deux sels sont mêlées, la force du dissolvant étant très-faible relativement aux forces antagonistes qui sollicitent les deux acides et les deux alcalis à constituer deux composés neutres, et ces acides et ces alcalis, ou le sulfate de potasse et l'azotate de baryte, étant pour ainsi dire à l'état naissant, se trouvent dans la condition la plus favorable à l'action chimique; dès lors on conçoit que la force dissolvante du liquide étant beaucoup trop faible pour surmonter la force d'affinité d'antagonisme en vertu de laquelle l'acide sulfurique et la baryte tendent à former un sulfate insoluble, ce sulfate doit se former et apparaître à l'état solide. Il est évident que, vu la mobilité des principes immédiats des deux sels dissous, vu l'insolubilité du sulfate de baryte, c'est-à-dire le néant d'affinité de l'eau pour le dissoudre, il n'y a pas de motif pour croire que le précipité de ce sulfate ne se fasse pas.

97. Dès que nous admettons qu'une molécule de sulfate de potasse et une molécule d'azotate de baryte doivent se décomposer mutuellement, les forces d'affinité présidant à la constitution des molécules composées, il est évident que c'est l'*affinité de la baryte pour l'acide sulfurique, supérieure à celle de l'acide sulfurique pour la potasse, qui détermine la décomposition, et non la force de cohésion.* Celle-ci ne peut agir que pour réunir les molécules de sulfate de baryte, après qu'elles ont été formées.

98. Il importe de faire observer que, conformément aux idées de Berthollet, nous considérons l'affinité non plus comme absolue, mais comme relative aux circonstances; et pour dissiper toute incertitude, nous allons reprendre l'action mutuelle du sulfate d'ammoniaque et du sous-carbonate de chaux. L'expérience citée plus haut, dans laquelle ces deux sels, chauffés par la voie sèche, donnent du carbonate d'ammoniaque et du

sulfate de chaux, est bien instructive lorsqu'on l'oppose à celle-ci : On fait dissoudre dans l'eau le sulfate de chaux obtenu précédemment, on ajoute du carbonate d'ammoniaque qui a été recueilli par sublimation, et, conformément à la loi de Berthollet, on obtient du sulfate d'ammoniaque dans l'eau et du sous-carbonate de chaux précipité. En expliquant maintenant ce dernier résultat conformément à la loi de Berthollet, nous admettons nécessairement que l'affinité est relative aux circonstances, puisque par la voie sèche nous avons considéré précédemment l'affinité comme cause d'effets inverses de ceux qui sont produits par la voie humide.

99. S'il est incontestable que, dans la plupart des cas où la décomposition de deux sels s'opère au sein de l'eau, on peut négliger de prendre en considération l'influence de l'affinité de l'eau pour le sel qui reste en solution, cependant je crois qu'il y aurait de l'inconvénient à généraliser cette manière de voir à tous les sels et à tous les dissolvants. Il pourrait y avoir tel résultat où l'influence de l'insolubilité serait modifiée par l'affinité du dissolvant pour l'acide et la base qui resteraient en solution.

CINQUIÈME CAS. — *Intervention d'un corps combustible dans la décomposition d'un sel dissous dans l'eau.*

100. Il existe des sels qui sont indécomposables par des combustibles que l'on plonge dans leurs solutions aqueuses. Tels sont :

Les sels de potasse,
— de soude,
— de lithine,
— de baryte,
— de strontiane,
— de chaux,
— de magnésie,
— de manganèse.

Les sels de fer,
— de zinc,
— de cobalt,
— de nickel,
— d'urane,
— de chrôme,
— de titane.

101. Il en existe d'autres qui sont décomposés dans cette circonstance. Tels sont :

Les sels d'étain,
— de plomb,
— de cuivre,
— de bismuth,
— d'antimoine,
— d'arsenic,
— de tellure.

} Ils sont réduits à l'état métallique par le fer et le zinc.

Les métaux précités réduisent l'azotate de mercure, ainsi que l'azotate d'argent ; le mercure réduit ce dernier sel et les composés suivants :

Chlorure de palladium,
— de rhodium,
— de platine,
— d'osmium,
— d'iridium,
— d'or.

102. Quatre forces peuvent concourir à produire les phénomènes précédents ; mais je ne prétends pas dire qu'en réalité, dans tous les cas indistinctement, elles agissent toutes les quatre simultanément.

Ces forces sont :

1° La force combustible du corps précipitant qui tend à l'unir soit à l'oxygène soit au chlore ;

2° La force alcaline du nouvel oxyde qui tend à le combiner avec l'acide du sel ;

3° L'état électro-négatif du corps précipité résultant de son contact avec le corps précipitant ;

4° L'affinité du corps précipitant pour le corps précipité.

Premier exemple. Un cylindre de zinc étant plongé dans les couches supérieures d'une solution de 1 partie d'acétate de plomb dans 9 parties d'eau, il ne se dégage pas de gaz.

Le plomb se dépose en lamelles sur le zinc, et les lamelles s'accroissent par la partie inférieure ; dès lors, une fois le zinc couvert d'une couche de plomb, cette couche s'accroît hors de la partie qui touche le zinc.

On explique, avec M. Th. de Grotthus, le premier dépôt par l'affinité du zinc pour l'oxygène, supérieure à celle du plomb pour le même corps, et par l'affinité de l'oxyde de zinc pour l'acide acétique supérieure à celle de l'oxyde de plomb pour le même corps.

Dès qu'il existe une couche de plomb sur le zinc, telle que le plomb s'accroît hors de la partie de la couche qui touche au zinc, on admet qu'il s'est formé un couple voltaïque : de sorte que le zinc étant le pôle positif, il attire l'acide acétique et l'oxygène de l'eau, et il se produit de l'acétate de zinc, tandis que l'oxyde de plomb et l'hydrogène de l'eau se portent vers le plomb qui est le pôle négatif, et là il se produit de l'eau aux dépens de l'hydrogène et de l'oxygène de l'oxyde, en même temps que le plomb, par suite de sa force de cohésion, s'agrége à celui qui avait été précipité en premier lieu.

Dans cette réaction il n'y a pas d'affinité entre le zinc et le plomb.

Deuxième exemple. Lorsqu'on met 20 parties de mercure dans un vase conique, et qu'on verse dessus 60 parties d'eau tenant 8 parties d'azotate d'argent, on obtient un précipité métallique appelé *arbre de Diane*. Dans ce cas la quatrième force, l'affinité du métal précipitant pour le métal précipité, agit, car l'arbre de Diane est un amalgame d'argent et non de l'argent pur.

Troisième exemple. Lorsqu'on met du zinc dans un chlorure d'or, on obtient de l'or précipité.

Dans ce cas la précipitation est opérée par la force combustible du précipitant, pour le chlore, force qui est supérieure à celle du métal précipité.

103. Puisque les comburants et les acides se portent vers les corps électrisés positivement, on peut concevoir qu'un métal qui sera rendu

électro-positif d'une manière quelconque, pourra en déplacer un autre de sa dissolution, par la raison que le premier étant plus chargé d'électricité positive que le second, repoussera celui-ci, tandis qu'il se combinera à l'oxygène et à l'acide qui étaient unis à ce dernier.

SIXIÈME CAS. — *Intervention d'un corps comburant dans la décomposition partielle d'un composé ternaire ou quaternaire dont les éléments sont en général unis en vertu d'affinités incomplexes* (substitutions).

104. Les corps dont je vais examiner la décomposition partielle appartiennent en grand nombre à la classe des composés ternaires et quaternaires dont les éléments paraissent généralement avoir été réunis en vertu d'affinités incomplexes, de sorte que leur composition ne se représente pas par un comburant et un combustible, ou par un acide et un alcali. Ils appartiennent donc à la catégorie des produits de l'organisation qui présentent des corps dont la molécule se compose généralement d'un grand nombre d'atomes (24). S'il existe des corps susceptibles d'éprouver le genre de décomposition partielle que j'examine, qui ont été considérés comme formés d'un comburant et d'un combustible complexe, tel que l'acide acétique, l'acide benzoïque, ou bien encore de deux composés, tel est l'éther dans l'hypothèse de l'éthérène, ces corps présentent un nombre plus ou moins grand d'atomes dans leurs molécules, et la force d'affinité d'antagonisme qu'on peut admettre entre leurs principes n'est jamais très-énergique, comme elle l'est dans les sels et dans les composés binaires de la nature inorganique.

105. Gay-Lussac observa le premier fait du genre de décomposition partielle que nous examinons; il vit que la *cire d'abeilles, soumise à l'action du chlore, laisse dégager 2 atomes d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, tandis qu'elle fixe 2 atomes de chlore.*

M. Dumas et M. Laurent se livrèrent, chacun de son côté, à de nombreuses recherches qui donnèrent une très-grande généralité à l'observation de Gay-Lussac. M. Dumas, sous le titre de *loi de substitution*, résuma les siennes dans les termes suivants :

Quand on traite une substance organique hydrogénée par le chlore, le brôme, l'iode ou l'oxygène, etc., ces corps lui enlèvent généralement *de l'hydrogène, et, pour 1 équivalent d'hydrogène enlevé, il se fixe 1 équivalent de chlore, de brôme, d'iode ou d'oxygène dans le composé.*

Avant d'expliquer ce résultat conformément à toutes les idées que j'ai émises déjà sur l'affinité incomplexe et sur l'affinité complexe d'antagonisme, je vais restreindre la loi dans ses limites, en développant le motif du mot *généralement.*

A. *Exception à la loi des substitutions.*

Il est des cas où le chlore s'ajoute à un composé hydrogéné sans en éliminer d'hydrogène.

Exemple: 8 atomes de chlore se combinent intégralement à 1 atome d'éther pyromucique :

$$\underbrace{{}^{5}O^{10}C^{6}H}_{\text{Acide.}} + \underbrace{O^{4}C^{10}H}_{\text{Éther.}} + 8Cl.$$

Il y a des cas où l'oxygène s'ajoute à un composé hydrogéné, ternaire ou quaternaire, sans en séparer d'hydrogène, ou sans substitution, s'il y a séparation d'hydrogène.

Exemple :

$$\underbrace{{}^{2}O^{2}Az^{16}C^{10}H + {}^{2}H}_{\text{Indigotine blanche.}} + O = \underbrace{({}^{2}O^{2}Az^{16}C^{10}H)}_{\text{Indigotine.}} + \dot{H}\dot{H}.$$

Dans l'hypothèse où l'on considérerait l'indigotine blanche comme de l'indigotine désoxygénée, on aurait :

$$\underbrace{(O^{2}Az^{16}C^{10}H)}_{\text{Indigotine blanche.}} + O = \underbrace{({}^{2}O^{2}Az^{16}C^{10}H)}_{\text{Indigotine.}}.$$

B. Enfin, il est un cas où la loi de substitution n'est vraie qu'avec une des hypothèses que l'on peut faire sur l'arrangement des atomes constituant un composé.

Lorsque l'oxygène agit sur l'alcool, il peut produire de l'aldéhyde (${}^{2}O^{4}C^{8}H$) ou de l'acide acétique (${}^{3}O^{4}C^{6}H$), suivant qu'il agit par 2 atomes ou par 4 atomes. Eh bien ! la loi de substitution n'est exacte qu'autant que l'on adopte la composition précédente de l'aldéhyde et celle de l'acide acétique anhydre.

Exemple :

$$\underbrace{\underbrace{(O^{4}C^{10}H}_{\text{Éther.}} + \underbrace{\dot{H}\dot{H})}_{\text{Eau.}}}_{\text{Alcool.}} + 2O = \underbrace{(OO^{4}C^{8}H)}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{O^{2}H + \dot{H}\dot{H}}_{\text{2 éq. d'eau.}}.$$

Ainsi, pour 1 atome d'oxygène fixé dans l'aldéhyde, il y a 2 atomes d'hydrogène qui ont été expulsés de l'éther par l'autre atome d'oxygène :

$$\underbrace{\underbrace{(O^{4}C^{10}H}_{\text{Éther.}} + \underbrace{O^{2}H)}_{\text{Eau.}}}_{\text{Alcool.}} + 4O = \underbrace{OOO^{4}C^{6}H}_{\text{Acide acétique anhydre.}} + \underbrace{{}^{2}O^{4}H + \dot{H}\dot{H}}_{\text{3 éq. d'eau.}}.$$

Ainsi, pour 2 atomes d'oxygène fixés dans l'acide acétique anhydre, il y a 2 atomes d'oxygène qui ont expulsé 4 atomes d'hydrogène de l'éther.

ANOMALIE. — Mais si l'on admet, non plus l'existence de l'aldéhyde (${}^{2}O^{4}C^{8}H$), mais l'existence de l'oxyde d'acétyle hydraté ($O^{4}C^{6}H + \dot{H}\dot{H}$) constitué par les mêmes atomes, mais arrangés autrement, la loi ne s'observe plus :

$$\underbrace{\underbrace{(O^{4}C^{10}H}_{\text{Éther.}} + \underbrace{\dot{H}\dot{H})}_{\text{Eau.}}}_{\text{Alcool.}} + 2O = \underbrace{(O^{4}C^{6}H + \dot{H}\dot{H})}_{\text{Oxyde d'acétyle hydraté.}} + \underbrace{{}^{2}O^{4}H}_{\text{2 éq. d'eau.}}.$$

Même résultat si l'on considère l'acide acétique hydraté comme ($^4O^4C^8H$) :

$$\underbrace{(O^4C^{10}H + H\dot{H})}_{\text{Alcool.}} + 4O = \underbrace{(OOOO^4C^8H)}_{\text{Acide acétique hydraté.}} + \underbrace{O^2H + H\dot{H}}_{\text{2 éq. d'eau.}}$$

Éther. Eau.

Lorsque 4 atomes d'oxygène agissent sur l'esprit de bois et qu'il produit de l'acide formique ($^3O^2C^2H$) :

$$\underbrace{(O^2C^6H + H\dot{H})}_{\text{Esprit de bois.}} + 4O = \underbrace{(^3O^2C^2H)}_{\text{Acide formique anhydre.}} + \underbrace{^2O^4H + H\dot{H}}_{\text{3 éq. d'eau.}}$$

Éther de bois. Eau.

ANOMALIE. — Mais si l'on considère l'acide formique hydraté comme ($^4O^2C^4H$) :

$$\underbrace{(O^2C^6H + H\dot{H})}_{\text{Esprit de bois.}} + 4O = \underbrace{(OOOO^2C^4H)}_{\text{Acide formique hydraté.}} + \underbrace{O^2H + H\dot{H}}_{\text{2 éq. d'eau.}}$$

Éther de bois. Eau.

106. Il est peut-être utile de faire remarquer que dans le cas où l'on considérerait l'alcool et l'esprit de bois comme composés immédiatement de ($^2O^4C^{12}H$), de ($^2O^2C^8H$) :

1° La loi ne pourrait s'appliquer au cas de la formation de l'aldéhyde ou de l'oxyde d'acétyle hydraté;

2° Elle ne s'appliquerait pas au cas où l'on admet l'existence de l'acide acétique anhydre aux dépens de l'alcool, mais bien au cas où l'on admet l'existence de l'acide hydraté : résultat inverse de celui qui précède;

3° Elle ne s'appliquerait pas au cas où l'on admet l'existence de l'acide formique anhydre aux dépens de l'esprit de bois, mais bien au cas où l'on admet l'existence de l'acide hydraté : résultat inverse de celui qui précède.

107. Je vais expliquer maintenant la manière dont je comprends les faits généraux des substitutions.

Lorsqu'il y a substitution du chlore dans un composé hydrogéné ternaire ou quaternaire :

La CAUSE PREMIÈRE est l'*affinité d'antagonisme* du chlore pour l'hydrogène.

La SECONDE CAUSE est l'inertie des molécules déshydrogénées en tout ou en partie, concourant avec leur affinité pour le chlore qui remplace l'hydrogène enlevé.

Le chlore agit sur l'hydrogène qu'il sépare, non instantanément, mais lentement; dès lors la température ne s'élevant pas, ou que très-peu, l'inertie des molécules déshydrogénées peut maintenir les atomes restant contre des forces comburante et combustible tendant à former des

composés binaires stables ; et cette inertie est d'autant plus efficace que, toutes choses égales d'ailleurs, le nombre de ces atomes est plus considérable relativement à ceux qui sont séparés, et, en outre, que le chlore, qui est susceptible de se combiner avec l'oxygène, le carbone, l'hydrogène et même l'azote, par affinité d'antagonisme, peut se combiner encore, par affinité incomplexe, avec des composés d'oxygène et de carbone, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de carbone et d'hydrogène. Ajoutons que la lumière du soleil, qui est très-efficace dans la substitution du chlore à l'hydrogène, a une *action toute spéciale*, comme on sait, dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène, soit que celui-ci soit libre, soit qu'il soit uni à l'oxygène, et doit favoriser aussi la substitution. En définitive, *dans la substitution du chlore à l'hydrogène, le chlore qui entre dans le composé s'y combine à l'état naissant, et en général dans une condition de lumière favorable à son union avec l'hydrogène expulsé.*

Enfin, c'est l'inertie des atomes qui restent unis ensemble et au chlore, de manière à constituer une molécule aussi complexe que l'était la molécule primitive, qui explique comment le chlore peut se maintenir en présence de l'hydrogène non expulsé sans former d'acide chlorhydrique, et comment il se trouve alors dans une condition semblable à celle de l'oxygène qui, faisant partie d'un composé hydrogéné ternaire tel que l'acide stéarique, ne s'unit pas à l'hydrogène pour constituer de l'eau, ou semblable encore à celle de l'azote qui, dans un composé quaternaire tel que la fibrine, l'albumine, la caséine, ne s'unit pas à l'hydrogène pour constituer de l'ammoniaque.

108. Cette manière de concevoir les faits, conforme à tout ce qui précède, explique comment il peut y avoir isomorphisme entre un composé contenant de l'hydrogène et ce composé dans lequel de l'hydrogène a été remplacé par du chlore. Mais si ce cas d'*isomorphisme* paraît le plus simple à prévoir, je suis bien loin de le reconnaître comme essentiel au résultat de la substitution du chlore à l'hydrogène.

109. Plusieurs chimistes ont prétendu qu'il y a *analogie chimique de propriétés entre le chlore et l'hydrogène.* Ils ont fondé cette opinion :

1° Sur le fait même du remplacement de l'un par l'autre;

2° Sur l'analogie de propriétés du composé chloré *avec le composé soumis primitivement à l'action du chlore.*

Je vais examiner successivement la valeur de ces deux sortes de preuves :

1° *L'analogie du chlore avec l'hydrogène n'est pas prouvée par le fait du remplacement de celui-ci par le premier.*

110. Le principe posé plus haut (63) que, *lorsqu'un corps se substitue à un autre dans un composé de deux principes essentiellement antagonistes, le corps expulsé est l'analogue du corps expulsant,* n'est point applicable à la substitution du chlore dans le cas en discussion, par la raison qu'*alors il n'y a pas simple expulsion de l'hydrogène, mais combinaison de l'hydrogène avec le chlore en vertu de l'antagonisme des deux corps;* et que, comme je

l'ai dit, la force comburante du chlore et la force combustible de l'hydrogène sont la *cause première* ou la cause la plus efficace de la substitution.

L'antagonisme des deux corps est parfaitement établi d'après l'affinité énergique qui les sollicite à l'union ; d'après les phénomènes passagers de leur combinaison mutuelle ; d'après la résistance qu'ils opposent à leur séparation une fois qu'ils sont unis ; enfin, d'après le transport du chlore au pôle positif et le transport de l'hydrogène au pôle négatif, lors de la décomposition de l'acide chlorhydrique par une pile. Ces faits démontrent trop évidemment l'antagonisme de propriétés tel que je l'ai envisagé pour qu'ils puissent être annulés par d'autres.

2° *L'analogie du chlore avec l'hydrogène n'est pas prouvée par les analogies existant d'ailleurs entre le corps qui n'a pas subi l'action du chlore et le corps qui a subi cette action.*

111. Pour apprécier toute la valeur de la critique que je fais contre les analogies en tant qu'on les considère comme assez prononcées pour les reporter au chlore et à l'hydrogène, il faut se rappeler que l'histoire chimique d'un corps considéré comme une espèce comprend toutes les propriétés de ce corps, lesquelles sont physiques, chimiques ou organoleptiques.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

112. Les analogies que montrent des composés dans quelques-unes de leurs propriétés physiques n'ont pas, en réalité, l'importance qu'on y attache lorsqu'on néglige d'examiner les corps en général au point de vue de la méthode comparative, c'est-à-dire de l'appréciation de l'importance respective que ces mêmes propriétés peuvent avoir dans leurs rapports avec les propriétés chimiques. Exemples :

A. Le bisulfure de mercure et le bi-iodure de mercure sont rouges, tandis que le bibromure et le bichlorure du même métal sont incolores ; or, tout le monde sait qu'il existe bien plus de rapports entre le chlore, le brôme et l'iode, qu'entre l'iode et le soufre.

B. Le sucre de raisin cristallisé, le sucre de canne, la dextrine dévient le plan de la lumière polarisée à droite, le sucre de raisin liquide le dévie à gauche. Il est évident, cependant, qu'il y a plus d'analogie entre le sucre de raisin liquide, le sucre de raisin cristallisé et le sucre de canne, qu'entre ces deux derniers et la dextrine.

C. La forme rapproche des corps très-différents et en éloigne de très-analogues.

Ainsi le sulfate de potasse ($\ddot{S}\,\dot{P}o$) et le sulfate d'ammoniaque hydraté ($\ddot{S}\,Az^2H^6 + \dot{H}H$) sont isomorphes, et cependant, au point de vue du nombre de leurs atomes et même de la décomposition de leurs bases respectives, ils ont peu d'analogie, tandis que la potasse et la soude, qui ont tant de propriétés semblables, ne sont pas isomorphes.

On doit insister sur les analogies de propriétés physiques quand il y en a entre deux corps, sans en tirer de conséquence relative à leurs propriétés chimiques en général.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

113. Lorsqu'on parle de l'analogie qui peut exister entre un corps et les dérivés auxquels ce corps peut donner naissance en vertu d'un principe nouveau qui a été introduit par substitution, il ne faut pas perdre de vue qu'il existe trois groupes de propriétés chimiques.

Le *premier* comprend toutes celles qu'un composé manifeste dans des circonstances où ses principes ne se séparent pas; il agit par l'affinité résultant de leur affinité mutuelle, comme le ferait un corps simple.

Le *second* comprend toutes celles que le composé manifeste dans des circonstances où un de ses principes peut se séparer des autres sans que ceux-ci se désunissent; de sorte que, dans des circonstances inverses des premières, ils pourront reprendre le principe qu'ils ont perdu d'abord, et reproduire ainsi le premier composé. Je citerai, par exemple, l'acide cyanhydrique, qui, sous l'influence du potassium, perd son hydrogène et donne naissance à un cyanure qui, traité par l'acide sulfurique aqueux ou l'acide chlorhydrique, reproduit de l'acide cyanhydrique. Je citerai, pour second exemple, l'acide oxalique hydraté, qui perd ses 3 atomes d'eau en se combinant à l'oxyde de plomb, et qui les reprend lorsqu'on décompose l'oxalate de plomb par l'acide sulfurique ou l'acide sulfhydrique aqueux.

Enfin le *troisième* groupe comprend les propriétés que le composé manifeste lorsque ses éléments se séparent de manière qu'on ne peut plus le reproduire, ainsi qu'on le fait lorsqu'il s'agit des circonstances où l'on observe les propriétés du second groupe.

Il est évident que l'analogie d'un corps et de ses dérivés ne pourra exister que pour des propriétés du premier groupe et quelques-unes du second, mais jamais pour des propriétés du troisième, car par là même qu'un corps est hydrogéné, lorsqu'il s'altère, il peut produire tous les effets qui sont propres à l'hydrogène, comme un corps chloré, lorsqu'il s'altère, peut produire tous les effets qui sont propres au chlore. La présence de l'hydrogène ou du chlore dans un composé donne donc à ce composé des caractères tout à fait spécifiques dépendant de cet hydrogène ou de ce chlore.

114. Je vais examiner maintenant la manière dont je conçois l'analogie chimique qu'on peut observer entre un composé hydrogéné et le composé chloré qui en est dérivé par substitution, en ayant égard à l'*analogie des propriétés des éléments* et au *nombre des atomes constituant les molécules des composés que l'on compare,* nombre qui est égal dans les molécules si de l'hydrogène a été remplacé par du chlore, du brôme ou de l'iode, mais qui est différent si de l'hydrogène a été remplacé par de l'oxygène, puis-

que, dans ce dernier cas, pour 2 atomes d'hydrogène expulsé il n'en est entré qu'un seul d'oxygène.

115. Pour donner une idée de la manière dont je conçois qu'on doive envisager l'*analogie de propriétés des éléments*, je prendrai pour exemple l'acide acétique hydraté ($^3O^4C^6H + \dot{H}\dot{H}$) comparé à l'acide chloro-acétique ($^3O^4C^6Cl + \dot{H}\dot{H}$). Tous les deux possèdent l'acidité et la même capacité de saturation, d'après les observations de M. Dumas. Leur différence portant sur ce que le premier renferme 6 atomes d'hydrogène, tandis que le second en renferme 6 de chlore, faut-il admettre que l'hydrogène et le chlore jouent le même rôle dans les combinaisons, contrairement à ce qu'on a admis plus haut de l'antagonisme de ces corps envisagé comme je l'ai fait? A mon sens, non certainement, par la raison que c'est surtout dans les combinaisons où les corps qui y ont pris part ont manifesté leurs affinités les plus énergiques que l'on doit étudier les caractères de ces corps, au lieu de chercher à les déterminer dans des composés dont les éléments ne sont engagés que par des affinités peu énergiques et où les molécules se composent d'un nombre d'atomes plus ou moins grand. Nous admettons que l'acidité résulte à la fois : 1° de l'union mutuelle des corps les plus comburants ou de ceux qui ont le plus de disposition à se porter vers les surfaces électrisées positivement : tels sont l'oxygène, le chlore et ses analogues, le soufre, le phosphore et les corps qui en sont les plus voisins par leurs propriétés; 2° de l'arrangement des atomes, arrangement dont l'influence paraît d'autant plus grande que les acides renferment plus d'atomes de nature peu comburante. C'est surtout à l'arrangement des atomes que l'acide acétique doit son acidité, car triplez le nombre de ses éléments, vous aurez la composition du sucre anhydre.

Si maintenant vous changez l'acide acétique en chloracétique par la substitution du chlore à l'hydrogène, il est évident que le chlore, plus comburant que l'hydrogène, devra augmenter plutôt que diminuer l'acidité de la molécule dans laquelle il s'est substitué à l'hydrogène; d'un autre côté, le nombre des atomes étant le même dans les deux molécules et l'arrangement des atomes ne paraissant pas avoir subi de grands changements, voilà une seconde raison pour expliquer l'analogie des deux molécules, sans recourir à une hypothèse où l'on confond le chlore avec l'hydrogène. Il y a plus, c'est que l'interprétation que je donne est tellement satisfaisante, qu'elle conduit à admettre que le fait contraire à celui qu'on observe serait inexplicable.

Quant à la manière dont le chlore se substitue à l'hydrogène, voyez ce que nous avons dit plus haut (107).

116. Les mêmes considérations appliquées à la substitution du chlore à l'hydrogène dans des corps dont les molécules se composent d'un grand nombre d'atomes, et qui peuvent, en outre, être doués de l'alcalinité, comme le sont les alcalis organiques, rendront compte des analogies de propriétés qu'on pourra remarquer entre la molécule primitive et la molécule chlorée qui en est dérivée. Il y aura d'autant plus de motifs

pour se rendre compte de l'analogie de propriétés que le nombre d'atomes de chlore substitués à l'hydrogène sera plus petit.

PROPRIÉTÉS ORGANOLEPTIQUES.

117. Des composés peuvent avoir une grande analogie par leurs propriétés physiques et par le nombre et l'arrangement des atomes constituant leurs molécules respectives, et présenter cependant de grandes différences dans leurs propriétés organoleptiques.

Par exemple, l'acide phosphoreux ($\dot{P}_p$) et l'acide phosphorique ($\dot{\dot{P}}_p$) sont analogues par l'isomorphisme, leur composition et leur capacité de saturation, le premier avec l'acide arsénieux ($A_s\dot{A}_s$), et le second avec l'acide arsénique ($A_s\dot{\dot{A}}_s$); et cependant les deux derniers ont une propriété délétère que n'ont pas les deux premiers. Il en est de même du chlorure d'éthyle ($^2Cl^1C^{10}H$) relativement au cyanure d'éthyle ($^2Cy^1C^{10}H$): ce dernier a une propriété délétère que n'a pas le chlorure.

Si l'on étudie les composés arsenicaux et les composés du cyanogène susceptibles d'être dissous par l'eau, il est incontestable qu'ils ont une propriété délétère qu'on est fondé à attribuer à un corps unique, l'arsenic dans les premiers et le cyanogène dans les seconds.

Si maintenant nous considérons des bases organiques chlorées douées de propriétés organoleptiques analogues à celles des bases hydrogénées desquelles elles dérivent, conformément aux idées émises précédemment, nous admettrons dans les molécules un arrangement d'oxygène, d'azote, de carbone, dont l'action sur l'économie animale est analogue, que cette molécule renferme de l'hydrogène ou du chlore.

CONCLUSION.

118. En définitive, j'explique les analogies qu'on peut observer entre des composés hydrogénés et des composés chlorés qui en sont dérivés :

1° Par l'identité de nature de quelques-uns des éléments ;

2° Par l'identité de nombre des atomes des molécules analogues;

3° Par le grand nombre des atomes constituant la molécule ;

4° Par le petit nombre des atomes substitués, relativement au nombre de ceux qui ne l'ont pas été dans beaucoup de cas ;

5° Par la nature même des circonstances où la substitution s'est opérée, circonstances favorables à la combinaison, en ce que, permettant aux corps énergiques de ne pas réagir par leurs propriétés antagonistes, il arrive que la molécule primitive conserve sa forme, ou que, si elle la perd, le nouvel arrangement n'est point très-différent du premier.

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS CET OUVRAGE.

Nous présenterons une exposition complète des propriétés de chaque corps simple, et nous la ferons suivre immédiatement de l'histoire des combinaisons formées par ce corps avec chacun des corps dont l'étude aura été faite précédemment.

Nous exposerons ensuite les principes généraux de l'analyse chimique.

L'ouvrage se terminera par l'étude des propriétés des corps organiques.

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS L'ÉTUDE DE CHAQUE CORPS.

Nous adopterons l'ordre suivant dans l'exposition des propriétés de chaque corps :

Formule.

Tableau donnant la composition en équivalents, en centièmes et en volumes.

Historique.

Propriétés physiques, propriétés organoleptiques :

État le plus ordinaire (gazeux, liquide, solide); couleur; opacité ou transparence ; odeur; saveur ; action sur l'économie animale, etc.

Point de fusion, point d'ébullition.

Température et pression nécessaires pour obtenir la liquéfaction (quand il s'agit d'un gaz).

Densité ; densité de vapeur.

Propriétés optiques : pouvoir réfringent, action sur la lumière polarisée.

Forme cristalline.

Solubilité dans différents liquides.

Propriétés chimiques: action décomposante de la chaleur, de la lumière, de l'électricité ; action sur chacun des corps étudiés précédemment.

Analyse, synthèse : composition en centièmes, en volumes; détermination de la formule et de l'équivalent.

État naturel.

Modes de formation.

Préparations diverses : dans les laboratoires, dans l'industrie.

Purification.

Usages.

Statistique.

MÉTALLOIDES

OXYGÈNE

ÉQUIVALENT : O = 100.

HISTORIQUE.

On attribue ordinairement à Priestley la découverte de l'oxygène. Il obtint ce gaz en concentrant la lumière du soleil, à l'aide d'une forte lentille, sur de l'oxyde rouge de mercure, substance connue à cette époque sous le nom de *précipité per se*. Mais l'oxygène avait été entrevu bien avant Priestley.

Eck de Sulzbach, qui vivait au quinzième siècle, est le premier, selon M. Hoefer (1), qui ait démontré expérimentalement que les métaux augmentent de poids quand on les calcine. Il donne le nom de cendres fixes (*cineres fixi*) aux oxydes métalliques, et il appelle l'oxyde rouge de mercure, *mercure fixe* ou *cinabre artificiel*. Il assure que 6 livres d'un amalgame d'argent et de mercure, chauffées dans quatre vases différents pendant huit jours, augmentent en poids de 3 livres. Cette expérience fut répétée par lui au mois de novembre 1489. Bien que le nombre donné par Eck de Sulzbach ne soit pas exact, le fait de l'augmentation de poids n'en reste pas moins constant et démontré.

Ce n'est pas tout ; d'où vient cette augmentation de poids ? Elle vient, répond Eck de Sulzbach, *de ce qu'un esprit s'unit au corps du métal, et ce qui le prouve*, ajoute-t-il, *c'est que le cinabre artificiel* (oxyde rouge de mercure), *soumis à la distillation, dégage un esprit.*

« Il ne manquait plus, » dit à ce sujet M. Hoefer, « que de donner un nom à cet esprit, de l'appeler oxygène, de dire qu'il existe dans l'air, pour éviter à Lavoisier et à Priestley la peine de découvrir ce qui avait été déjà découvert près de trois siècles avant eux. »

Cardan, né à Pavie en 1501, mort en 1576, a aussi entrevu l'oxygène. Dans son ouvrage *De rerum varietate*, il parle d'un gaz (*flatus*) qui alimente la flamme, qui rallume les corps qui présentent un point en ignition. Ce gaz ne peut être que l'oxygène ou le protoxyde d'azote. L'auteur dit même que ce corps existe dans le salpêtre (azotate de potasse).

Césalpin, dans son traité *De metallicis*, publié à Nuremberg en 1602,

(1) *Histoire de la chimie*, t. I, p. 446.

affirme que *la crasse qui recouvre le plomb* (exposé à l'air humide) *provient d'une substance aérienne qui augmente le poids du métal.* Cette crasse qui recouvre le plomb n'est autre chose que de l'oxyde de plomb, et la substance qui augmente le poids de ce métal, l'oxygène.

Jean Rey, médecin, né à Bugues sur la Dordogne vers la fin du seizième siècle, publia en 1630 un petit ouvrage dans lequel il expose son opinion sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent l'étain et le plomb par la calcination. « A cette demande, doncques, » dit-il, « appuyé sur les fondements ja posez, je réponds et soustiens « glorieusement *que ce surcroît de poids vient de l'air qui dans le vase a « esté espessi, appesanti et rendu aucunement adhesif par la véhémente et « longuement continue chaleur du fourneau ; lequel air se mesle avecque la « chaux (à ce aidant l'agitation fréquente) et s'attache à ses plus menues « parties.* »

Ces « fondements ja posez » sur lesquels il appuie son explication, c'est la pesanteur de l'air qu'il a cherché à établir de la manière suivante : « balançant l'air dans l'air mesme, et ne lui trouvant point de pesanteur, « ils ont cru qu'il n'en avait point. Mais qu'ils balancent l'eau (qu'ils « croient pesante) dans l'eau mesme, ils ne lui en trouveront non plus ; « estant très-véritable que nul élément pèse dans soi-mesme. Tout ce « qui pèse dans l'air, tout ce qui pèse dans l'eau, doibt soubs esgal vo- « lume contenir plus de poids (pour plus de matière) que l'air ou l'eau, « dans lesquels le balancement se pratique.

« Remplissez d'air à grande force un ballon avec un soufflet, vous trouverez plus de poids à ce ballon plein qu'à lui-mesme estant vide. »

Ces paroles sont remarquables, car elles ont été publiées bien des années avant les expériences de Pascal sur la pesanteur de l'air. Reste à savoir si Pascal a eu connaissance de l'opuscule de Jean Rey.

J. Mayow (né en 1645, mort en 1679) semble avoir connu l'oxygène. « Il ne faut pas s'imaginer, dit-il, que l'aliment igno-aérien soit tout l'air « lui-même, non; il n'en constitue qu'une partie, mais la partie la plus « active. »

C'est le 1er août 1774 que Priestley fit son expérience célèbre dans laquelle il tira de l'oxyde rouge de mercure un air que l'eau n'absorbait pas, et dans lequel une bougie brûlait « avec une vigueur remarquable. » Il l'appela air *déphlogistiqué,* en conséquence de la théorie du *phlogistique* imaginée par Stahl pour expliquer le phénomène de la combustion. Cette théorie a été trop célèbre pour que nous ne la fassions pas connaître. Voici en quels termes M. Chevreul l'a exposée dans le *Journal des savants* (mars 1851, t. XXXVI, p. 165).

PROPRIÉTÉS ESSENTIELLES ET CARACTÉRISTIQUES DU PHLOGISTIQUE, ET THÉORIE DE LA COMBUSTION.

« Qu'est-ce que le phlogistique pour Stahl? C'est la vraie matière du feu.

« Se trouve-t-elle à l'état de combinaison? elle est *latente*, ou, en d'autres termes, insensible à nos organes ou au thermomètre.

« Se sépare-t-elle, sous l'influence de l'air, du *mixte* dont elle faisait partie? elle nous devient sensible en produisant le double phénomène de chaleur et de lumière qui constitue le feu.

« Si, lors de son dégagement sous l'influence de l'air, il se sépare de l'eau, celle-ci, prenant l'état de vapeur, projette en quelque sorte le feu dans l'espace, de manière à produire une flamme.

« Stahl connaissait donc parfaitement la nécessité de l'intervention de l'air dans la combustion, mais quel rôle jouait-il? Un rôle purement mécanique suivant lui ; il communiquait par le choc un mouvement si rapide au phlogistique, que celui-ci, devenant libre de toute entravé, se dégageait à l'état de feu; et ce feu durait tant que les particules du phlogistique restaient animées d'un mouvement suffisamment rapide de rotation.

« On voit, d'après cela, que le phlogistique n'est point le feu, lors même qu'étant isolé, ses particules sont en repos, ou si, étant en mouvement, ce mouvement n'atteint pas à un certain degré de vitesse; sous ce rapport, le phlogistique peut être comparé à l'air qui est en repos, ou dont le mouvement vibratoire est trop faible pour déterminer en nous la sensation du son.

« Le phlogistique une fois mis en liberté, après avoir perdu le mouvement qui le rendait lumineux, est réduit en particules d'une extrême ténuité, invisibles et insensibles à nos organes, si elles ne produisent pas de la *chaleur*, en raison d'un léger mouvement qu'elles paraissent conserver; Stahl dit que la chaleur est un *feu invisible et très-divisé*. Si le phlogistique est très-divisible, il n'a pas d'élasticité; il diffère donc beaucoup de l'air sous ce rapport; c'est en 1731 que Stahl reconnaît, de la manière la plus explicite, l'erreur qu'il avait commise en attribuant l'élasticité au phlogistique.

« La combustion, dans l'hypothèse que nous examinons, n'est donc que la séparation du phlogistique d'avec des principes qui constituent le plus souvent un *mixte ;* l'union des éléments du mixte se trouve donc rompue par une action mécanique de l'air, action qui devait correspondre, dans les idées de Stahl, à ce qu'on appelle aujourd'hui en chimie *action de présence*.

« Stahl a parfaitement distingué un corps qui brûle en perdant son phlogistique, des corps qui, comme le verre, l'argile, la pierre, deviennent incandescents, lorsqu'on les expose à une flamme, à un brasier, au foyer d'une lentille ou d'un miroir; alors il n'y avait pas de séparation de phlogistique, mais simplement mouvement de rotation des molécules du corps incandescent, imprimé par le phlogistique de la flamme du brasier, ou de la lumière condensée qui, selon lui, n'est qu'un corps très-divisé animé d'un mouvement rapide : l'air même, ajoute-t-il, peut devenir incandescent.

« Enfin le frottement rapide du bois sur lui-même en détermine l'ignition, et une barre de fer rougit par une percussion continue, comme Borelli l'a observé. Stahl explique ces phénomènes par le mouvement de rotation des molécules du bois et du fer.

« Le phlogistique est le principe de la couleur et de l'odeur des corps; mais Stahl ne cherche pas à démontrer la présence de ce principe dans un corps coloré ou odorant, il la conclura de ce que le corps est coloré ou odorant. »

Ainsi pour Stahl, les corps combustibles, tels que le carbone, le soufre, l'hydrogène, sont riches en phlogistique : quand ces corps brûlent, ils perdent du phlogistique.

Un métal est une combinaison d'un oxyde (chaux métallique) avec du phlogistique.

Quand un métal s'oxyde et qu'il brûle, il perd son phlogistique : un oxyde est donc un métal déphlogistiqué.

Pour ramener un oxyde à l'état métallique, il suffit de le chauffer avec un corps riche en phlogistique et qui puisse en donner à l'oxyde ; de là l'utilité du charbon et de l'hydrogène dans la réduction des oxydes.

Schèele découvrit et isola l'oxygène peu de temps après Priestley et sans avoir eu connaissance de ses travaux. Il démontra que l'air atmosphérique était un mélange de deux fluides élastiques bien distincts qu'il appela, l'un *air vicié ou corrompu* (azote), « parce qu'il est absolu« ment dangereux et mortel, soit pour les animaux, soit pour les vé« gétaux; l'autre *air pur*, *air vital*, ou *air du feu*, parce qu'il est tout à « fait salutaire et qu'il entretient la respiration. »

C'est Lavoisier qui a étudié le premier les principales propriétés de l'oxygène; il a fait connaître le rôle que joue ce gaz dans un grand nombre de phénomènes chimiques, et notamment dans la combustion.

A l'époque de la création de la nomenclature chimique, ce gaz fut nommé *oxygène*, des deux mots grecs : ὀξὺς, *aigre*, *acide*, et γεννάω, *j'engendre*, parce qu'on croyait alors que tous les acides renfermaient nécessairement de l'oxygène.

PROPRIÉTÉS.

L'oxygène est un gaz permanent, incolore, insipide et inodore : sa densité est représentée par le nombre 1,1057 (MM. Dumas et Boussingault) ou par 1,10563 (M. Regnault). Le poids d'un litre d'air étant 1gr,2932 (M. Regnault), le poids d'un litre d'oxygène est $1^{gr},2932 \times 1,10563 = 1^{gr},4298$. C'est le gaz qui réfracte le moins la lumière. Il est à peine soluble dans l'eau, qui en dissout, à la température ordinaire, $\frac{1}{27}$ de son volume.

L'oxygène, comprimé vivement dans un briquet pneumatique, produit une élévation de température qui dépasse 200°, en dégageant une vive lumière; l'oxygène détermine, dans ce cas, la combustion d'une certaine

quantité du corps gras qui a été employé pour graisser le piston du briquet pneumatique (M. Thenard).

L'oxygène est essentiellement propre à la combustion, ce qui lui a fait donner le nom de *corps comburant*.

Cette propriété est caractéristique pour l'oxygène et se démontre par l'expérience suivante. Une bougie ou une allumette enflammée que l'on vient d'éteindre, et qui conserve quelques points rouges, se rallume immédiatement quand on la plonge dans une éprouvette pleine d'oxygène (*fig.* 67). Le protoxyde d'azote enflamme aussi les allumettes presque éteintes, mais avec moins de rapidité que l'oxygène, et la combustion est beaucoup moins vive que dans ce dernier gaz.

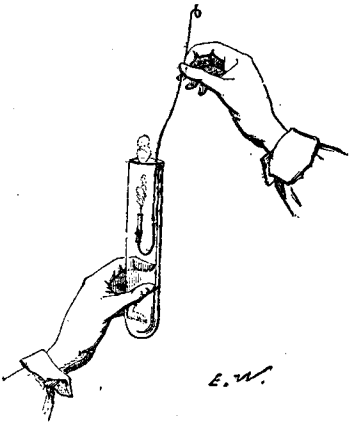


Fig. 67.

Tous les corps combustibles, tels que le soufre, le charbon, etc., brûlent dans l'oxygène avec plus d'éclat et de rapidité que dans l'air atmosphérique.

Certains métaux peuvent même brûler dans l'oxygène quand on a élevé préalablement leur température : ainsi, lorsqu'un fil de fer, portant à son extrémité un morceau d'amadou allumé, est placé dans un flacon d'oxygène, le fer s'enflamme aussitôt en faisant jaillir des milliers d'étincelles colorées : dans ce cas, le fer, en s'unissant à l'oxygène, produit de l'oxyde

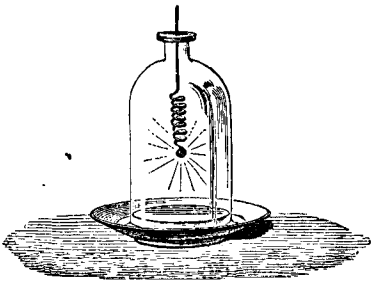


Fig. 68.

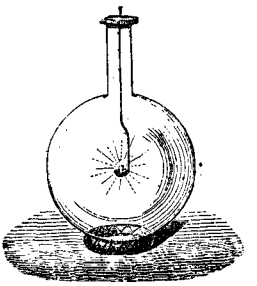


Fig. 69.

de fer qui est lancé de tous côtés sous forme de globules fondus (*fig.* 68). La température produite par la combustion du fer dans l'oxygène est assez élevée pour déterminer la fusion de quelques globules de fer que l'on retrouve entourés d'oxyde.

Le phosphore enflammé que l'on porte dans un ballon plein d'oxygène y brûle avec une lumière si vive, que les yeux ont peine à en supporter l'éclat (*fig.* 69).

La combustion du soufre, du charbon, du phosphore, dans l'oxygène,

s'opère en introduisant dans un flacon de verre 2 de litres environ, une petite coupelle de terre cuite ou de plâtre, supportée par un fil de fer qui s'attache à un bouchon de liége trop large pour entrer dans l'ouverture du flacon : le fil de fer doit être d'une longueur telle que la coupelle occupe à peu près le centre du flacon. On place alors le corps combustible dans la coupelle, on l'enflamme et l'on introduit le tout dans le flacon préalablement rempli d'oxygène.

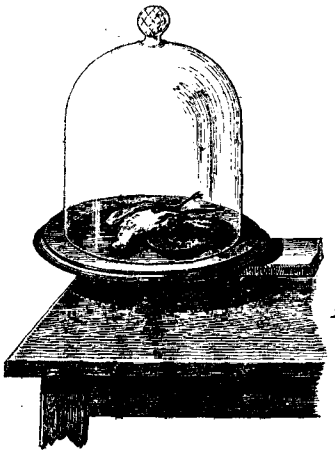


Fig. 70.

Un des caractères essentiels de l'oxygène est d'entretenir la respiration ; les animaux placés dans l'oxygène y vivent plus longtemps que dans un même volume d'air atmosphérique : de là le nom d'*air vital* que l'on avait d'abord donné à ce gaz.

Lorsqu'on introduit un oiseau sous une cloche contenant de l'oxygène, l'animal respire librement ; mais il meurt dès qu'on enlève l'oxygène au moyen de la machine pneumatique (*fig.* 70).

PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE.

1° Le moyen le plus simple pour préparer l'oxygène consiste à décomposer par la chaleur certains oxydes métalliques.

Lorsqu'on chauffe de l'oxyde d'argent AgO ou de l'oxyde de mercure HgO dans un petit tube de verre (*fig.* 71), il se dégage 1 équivalent d'oxygène, et il reste de l'argent ou du mercure métalliques. Ces oxydes ne sont pas employés dans les laboratoires pour la préparation de l'oxygène à cause de leur prix élevé.

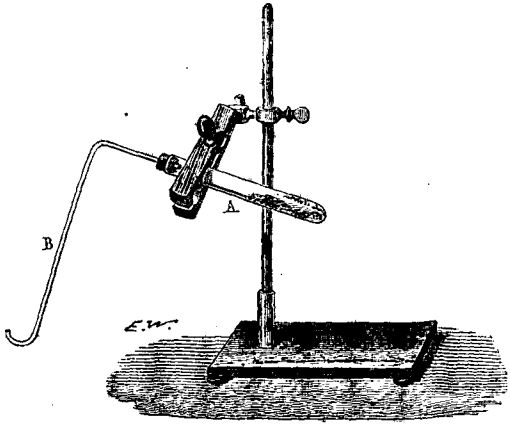


Fig. 71.

On donne la préférence au peroxyde de manganèse MnO^2, qui perd, par la chaleur, le tiers de l'oxygène qu'il contient, et se transforme en un autre oxyde de manganèse Mn^3O^4.

L'appareil dans lequel se fait cette décomposition (*fig.* 72) se compose d'une cornue de grès, dans laquelle on introduit 500 ou 600 grammes de peroxyde de manganèse. La cornue est placée dans

un fourneau à réverbère. Le col A porte, au moyen d'un bouchon, un tube abducteur E muni d'un tube de sûreté, pour éviter les absorptions; on verse de l'eau dans ce tube de H en I. Le tube de dégagement va se rendre sous une éprouvette F pleine d'eau. Pour remplir les éprouvettes destinées à recevoir le gaz, il suffit de les plonger dans la cuve à eau G, et de renverser vers le bas de la cuve leur extrémité fermée ; l'air qu'elles contiennent se dégage et se trouve remplacé par de l'eau. On les retourne ensuite sans sortir de l'eau leur extrémité ouverte.

L'appareil se trouvant disposé comme le représente la figure 72, on chauffe la cornue avec quelques charbons préalablement allumés, et qui

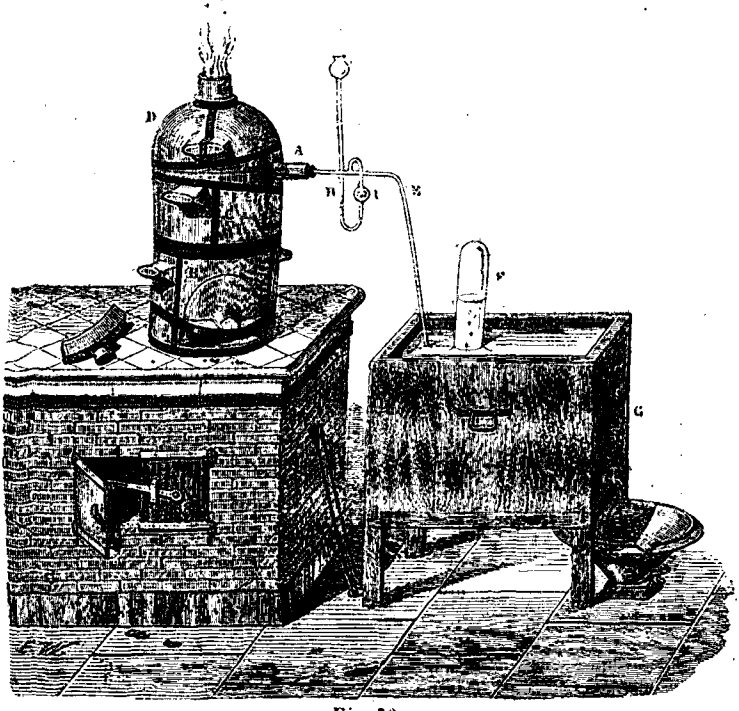


Fig. 72.

d'abord ne doivent pas toucher les parois de la cornue ; on les approche ensuite lentement, et l'on finit par entourer la cornue de charbons incandescents : sans ces précautions, la cornue, chauffée trop brusquement, pourrait se briser.

La cornue doit être portée au rouge vif; il faut avoir le soin d'éloigner autant que possible les charbons du col de la cornue pour éviter que le bouchon ne se trouve à une température qui déterminerait sa combustion ; car alors le liége, brûlant dans l'oxygène, ferait entrer en fusion le tube de verre, le col de la cornue serait obstrué, et l'oxygène, se produisant en quantité considérable dans l'appareil fermé, ne tarderait pas à produire une violente explosion.

On obtient d'abord un mélange d'air atmosphérique et d'acide carbonique. L'air atmosphérique qui se dégage se trouvait dans la cornue et a été déplacé par le dégagement du gaz ; l'acide carbonique provient des carbonates que contient presque toujours le peroxyde de manganèse du commerce ; ces carbonates sont décomposables par la chaleur et produisent de l'acide carbonique qui vient se mêler au gaz qu'on recueille. La propriété que possède l'acide carbonique de troubler l'eau de chaux sert, du reste, à constater la présence de cet acide dans l'oxygène.

On laisse perdre les premières cloches de gaz, et l'on ne recueille l'oxygène que lorsqu'il rallume les allumettes avec une légère détonation et qu'il ne précipite plus l'eau de chaux. Pour débarrasser l'oxygène de l'acide carbonique qu'il contient quelquefois, il suffit d'agiter le gaz avec une dissolution concentrée de potasse qui absorbe l'acide carbonique et laisse l'oxygène pur.

Il est facile de calculer, au moyen des équivalents, la quantité d'oxygène fournie par le peroxyde de manganèse, que nous supposerons pur.

En effet, l'équivalent du manganèse est 344,68 ; cette quantité de manganèse est unie à 2 équivalents d'oxygène = 200 ; le peroxyde de manganèse MnO^2 a donc pour équivalent 544,68.

Le peroxyde de manganèse perd, par la chaleur, le tiers de son oxygène ; le tiers de 200 est 66,6 ; 544,68 parties de peroxyde de manganèse supposé pur donneront donc 66,6 d'oxygène.

2° On retire du peroxyde de manganèse la moitié de l'oxygène qu'il contient en chauffant cet oxyde avec de l'acide sulfurique concentré. Le peroxyde de manganèse est un corps indifférent ; mais il existe un autre oxyde de manganèse, le protoxyde MnO, qui est une base énergique ; l'acide sulfurique détermine la formation de cette base et se combine avec elle :

$$MnO^2 + SO^3,HO = MnO,SO^3 + HO + O.$$

L'opération se fait dans une cornue ou un ballon de verre, qui commu-

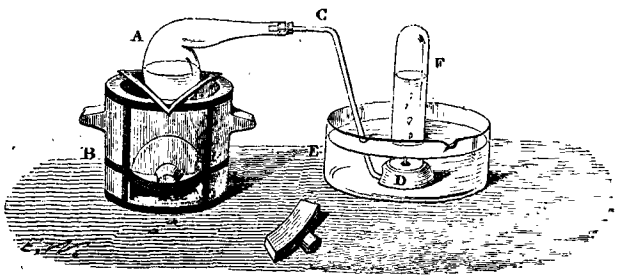


Fig. 73.

nique avec une éprouvette F remplie d'eau (*fig.* 73). La cuvette E n'étant pas assez profonde pour qu'on puisse y plonger l'éprouvette F, on remplit

celle-ci jusqu'aux bords au moyen d'une carafe ; on applique la main sur l'ouverture, on la porte dans la cuvette pleine d'eau et l'on ôte alors la main. L'éprouvette reste pleine, en raison de la pression atmosphérique qui s'exerce à la surface de l'eau contenue dans la cuvette. On place alors l'éprouvette sur la partie plane d'un tét percé D. Sous l'influence d'une faible élévation de température, la réaction commence et l'oxygène se dégage.

3° On obtient de l'oxygène très-pur en le retirant du chlorate de potasse KO,ClO^5, qui se transforme, par la chaleur, en chlorure de potassium KCl, et en oxygène :

$$KO,ClO^5 = KCl + O^6.$$

On voit que 1 équivalent de chlorate de potasse donne 6 équivalents d'oxygène. Cette quantité d'oxygène correspond à 39 pour 100 environ du poids du chlorate de potasse.

Le chlorate de potasse, se trouvant maintenant dans le commerce à un prix peu élevé, est généralement employé dans les laboratoires pour préparer l'oxygène.

La décomposition du chlorate de potasse se fait dans une petite cornue de verre que l'on chauffe à une température voisine du rouge sombre (*fig.* 74).

A un certain moment, l'opération marche avec difficulté, ce qui tient à

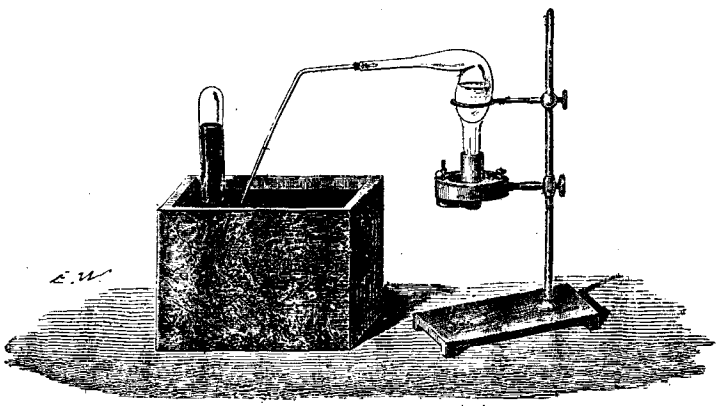


Fig. 74.

ce qu'une partie de l'oxygène mis en liberté se porte sur le chlorate de potasse non décomposé pour former du perchlorate de potasse, qui n'abandonne son oxygène qu'à une température plus élevée.

On facilite la décomposition du chlorate de potasse en mélangeant ce sel avec une petite quantité de bi-oxyde de cuivre, de peroxyde de manganèse ou de platine divisé. L'influence de ces corps était restée juqu'à présent sans explication ; on pensait qu'ils agissaient par leur présence

seule ; car le chlorate de potasse, en se décomposant, ne leur fait éprouver aucune altération. On trouvera ci-dessous, à l'article *Ozone*, la théorie de M. Schœnbein relative à ce phénomène.

4° On obtient aussi un dégagement régulier d'oxygène en chauffant modérément dans un ballon de verre un mélange de 3 parties de bichro-

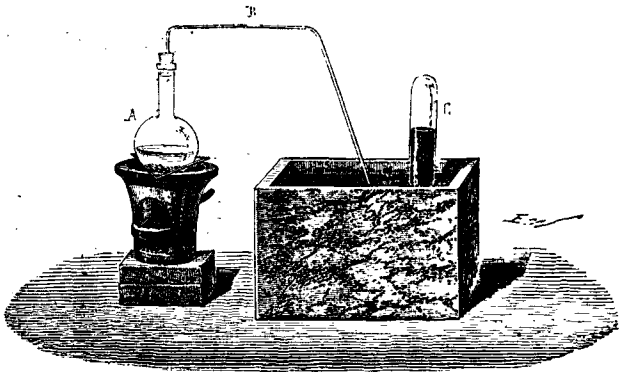


Fig. 75.

mate de potasse et de 4 parties d'acide sulfurique concentré (fig. 75). La réaction s'effectue de la manière suivante :

$$KO,2CrO^3 + 4SO^3 = Cr^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + O^3.$$

Le résidu de l'opération peut servir à préparer du bichromate de potasse.

5° La baryte caustique possède la propriété de se combiner directement avec l'oxygène au rouge sombre, en se transformant en bi-oxyde de baryum, et de dégager complétement le gaz qu'elle a absorbé en repassant à l'état de baryte, lorsqu'on porte la température au rouge vif. On peut appliquer cette double réaction à la préparation de l'oxygène. On chauffe au rouge sombre de la baryte placée dans un tube de porcelaine où l'on fait passer un courant d'air dépouillé de son acide carbonique au moyen d'une dissolution de potasse ; cet air ne doit pas être desséché, car la baryte perdrait, au bout d'un certain nombre d'opérations, la propriété de dégager la totalité de l'oxygène absorbé ; la présence d'une faible quantité de vapeur d'eau est nécessaire à la conservation de cette propriété. L'oxydation de la baryte étant complète au rouge sombre, on supprime le courant d'air et l'on porte le tube au rouge vif, dans le même fourneau. On obtient ainsi 73 litres d'oxygène avec 1 kilogramme de baryte (M. Boussingault).

Gazomètre.

Quand on opère sur de grandes quantités d'oxygène ou d'un autre

gaz, on le recueille dans un appareil appelé *gazomètre* ou *fontaine à gaz*, que l'on doit à M. Mitscherlich, et qui est représenté figure 76.

A est un vase cylindrique de cuivre, surmonté d'une cuvette B également de cuivre, qui est soutenue par quatre supports métalliques : deux de ces supports, E et D, sont creux et munis de robinets. Le tube D descend jusqu'au fond du réservoir A. Le tube E se termine à sa partie supérieure. F est une tubulure à robinet qui porte un ajutage par lequel on peut faire dégager le gaz. G est une tubulure assez large que l'on peut fermer avec un bouchon à vis. H I est un tube de verre qui permet de reconnaître le niveau de l'eau dans le réservoir A. C est un tube à entonnoir qui sert à introduire de l'eau dans le vase A.

Pour remplir d'eau le gazomètre, on ferme la tubulure G, ainsi que le robinet F ; on ouvre les robinets E, D, et l'on verse de l'eau dans la cuvette B : cette eau tombe dans le réservoir A, déplace l'air qui s'y trouve et qui s'échappe par le tube E ; lorsque le réservoir est plein d'eau, on ferme les deux robinets E, D.

Lorsqu'on se propose d'introduire un gaz dans le réservoir A, on ouvre la tubulure G, l'eau du gazomètre ne peut s'écouler en raison de la pression atmosphérique, et l'on engage dans la tubulure G l'extrémité du tube de dégagement du gaz. A mesure que le gaz s'introduit dans le réservoir, il déplace l'eau, qui s'écoule par la tubulure G, et que l'on reçoit dans un seau.

Lorsque le réservoir est plein de gaz, on ferme la tubulure G, et l'on peut conserver le gaz pendant longtemps sans qu'il éprouve d'altération.

Pour remplir une cloche de gaz au moyen de ce gazomètre, il suffit de mettre de l'eau dans la cuvette B, de placer une cloche pleine d'eau au-dessus de l'ouverture E, et d'ouvrir les robinets E et D ; l'eau s'introduit dans le réservoir A, en déplace du gaz qui se dégage par l'ouverture E et vient se rendre dans la cloche.

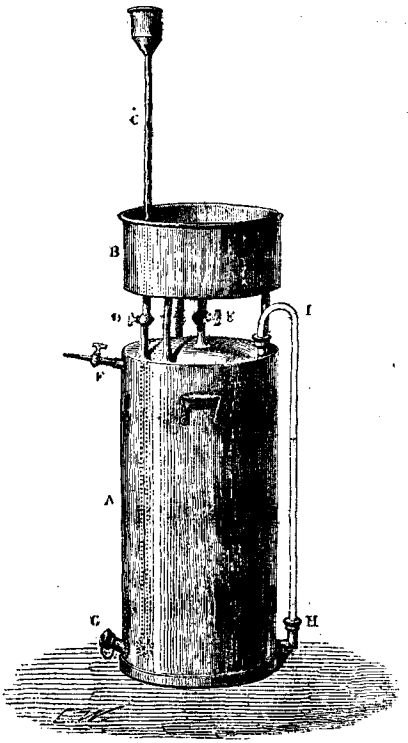


Fig. 76.

Si l'on se propose de déterminer un écoulement de gaz par la tubulure F, on ferme le robinet E et l'on ouvre les robinets D et F ; l'eau tombe dans le réservoir et produit un jet continu de gaz qui s'échappe par la tubulure.

Nous n'insisterons pas ici sur l'importance du rôle que joue l'oxygène dans la plupart des réactions chimiques; ces phénomènes seront exposés avec détail dans le cours de cet ouvrage.

L'oxygène forme une des parties constituantes de l'air atmosphérique; sans lui, les phénomènes de la végétation et de la combustion ne sauraient s'accomplir.

Il s'unit, d'ailleurs, à la plupart des corps que nous examinerons successivement, et forme des combinaisons qui nous mettront à même de compléter son étude.

OZONE, OXYGÈNE ÉLECTRISÉ, OXYGÈNE NAISSANT, MODIFICATION ALLOTROPIQUE DE L'OXYGÈNE.

On a désigné sous ces dénominations diverses un corps qui a d'abord été considéré comme un nouveau gaz, mais qui paraît être de l'oxygène dans un état allotropique particulier.

On l'obtient ordinairement par trois moyens :

1° En recueillant l'oxygène dégagé pendant la décomposition de l'eau par la pile;

2° En laissant séjourner pendant un certain temps, dans un flacon plein d'air, des bâtons de phosphore en partie recouverts par l'eau;

3° En faisant passer pendant longtemps une série d'étincelles électriques dans un ballon plein d'oxygène.

On peut encore préparer l'oxygène allotropique en attaquant à froid le bi-oxyde de baryum par l'acide sulfurique concentré.

Van Marums signala le premier l'existence de ce corps; les expériences qu'il publia en 1785 établirent que l'oxygène renfermé dans un tube de verre, et soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques, devient très-odorant et possède la propriété de se combiner avec le mercure à la température ordinaire, propriété qu'il ne possédait pas auparavant. Il assure que l'odeur communiquée à l'oxygène, dans ces circonstances, lui a paru *être très-clairement l'odeur de la matière électrique*.

Ces expériences ont été faites vers 1783; elles restèrent oubliées jusqu'en 1840. A cette époque M. Schœnbein trouva que l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau par la pile répandait la même odeur que celle qui émane du plateau d'une machine électrique en mouvement: il l'appela *ozone* (du verbe ὄζω, je sens).

On doit à M. Schœnbein les observations suivantes sur l'ozone : l'oxygène humide, ou l'air humide que l'on fait passer sur du phosphore à la température de 20 ou 25°, devient très-odorant et présente les mêmes propriétés que le gaz odorant de la pile ; ce principe odorant peut se conserver indéfiniment dans des flacons bien fermés ; son développement au pile positif de la pile dépend de la nature du métal formant l'électrode positive, et de la nature du liquide décomposé ; ce développement n'a lieu que lorsque l'électrode est en or ou en platine ; l'eau

acidulée par les acides sulfurique ou azotique, ou contenant des sels très-oxygénés, produit l'oxygène odorant à un haut degré, mais certains sels, tels que les chlorures, les bromures, les iodures, le protosulfate de fer, etc., dissous dans l'eau, ne donnent lieu à aucun effet de ce genre ; le gaz odorant perd son odeur quand on l'agite avec du charbon, du mercure, du fer, etc.

M. Schœnbein a constaté en outre que l'ozone se détruit en passant dans un tube chauffé à 250° ; qu'il est insoluble dans l'eau ; qu'il décompose les matières colorantes organiques et les substances ligneuses, albumineuses, etc. ; qu'en le mettant en contact avec l'azote, l'eau et une base forte, il donne naissance à de l'acide azotique, et que l'air atmosphérique fortement ozoné, en présence de l'eau de chaux, produit des quantités appréciables d'azotate de chaux ; qu'il change les acides sulfureux et azoteux en acides sulfurique et azotique ; qu'il agit puissamment sur la plupart des métaux pour les faire passer à leur maximum d'oxydation ; qu'il décompose rapidement les sels de protoxyde de manganèse et de plomb ; qu'une bande de papier enduite de chlorure de manganèse est un réactif très-sensible qui se colore en brun par l'action de l'ozone ; qu'il décompose l'iodure de potassium en mettant l'iode en liberté.

M. Schœnbein a utilisé cette dernière propriété pour faire un papier réactif extrêmement sensible, indiquant la présence des plus faibles quantités d'ozone. Ce papier se prépare de la manière suivante :

On prend 100 grammes d'eau distillée,
10 gr. d'amidon,
1 gr. d'iodure de potassium,

On fait dissoudre l'iodure de potassium dans l'eau distillée, on délaie l'amidon pulvérisé dans le liquide ; on fait chauffer le mélange à un feu doux jusqu'à ce que l'amidon s'épaississe et se prenne en colle liquide. On étend ensuite cette colle sur du papier à filtrer, dit papier Berzelius, on fait sécher, et lorsque le papier est sec, on le coupe par bandelettes de 10 centimètres de longueur sur 3 de largeur.

Au lieu du papier Berzelius, qui est inégal dans sa texture, et qui se déchire facilement, on a recommandé le papier à lettre ordinaire, et surtout le papier glacé. On le coupe par bandelettes que l'on plonge dans la solution d'iodure de potassium à 1 gramme pour 100 grammes d'eau, les y laissant douze heures au moins ; après les avoir fait sécher, on les enduit de la composition précédemment indiquée, c'est-à-dire, d'eau, d'amidon et d'iodure de potassium (M. Scoutetten).

M. Schœnbein a proposé de mesurer la quantité d'ozone contenue dans l'air en comparant la coloration du papier ioduré à des types soigneusement étudiés et disposés de manière à former une échelle de graduation. Cette échelle porte le nom d'*ozonomètre*. Elle se compose de onze bandelettes superposées portant des numéros depuis 0 jusqu'à 10.

La bandelette tout à fait blanche est le 0 de l'échelle, et la bandelette la plus colorée le n° 10; les intermédiaires ont une coloration qui varie selon qu'elles se rapprochent ou s'éloignent de la teinte la plus foncée.

Sans se prononcer absolument sur la nature de l'ozone, M. Schœnbein avait d'abord émis l'opinion que le principe odorant qu'il avait signalé pourrait bien être un corps simple, qui devrait être classé à côté du chlore et du brôme. Plus tard il modifia ses idées sur l'ozone et annonça que ce corps n'est pas simple, qu'il en avait opéré la décomposition, et qu'il l'avait trouvé formé d'hydrogène et d'un radical particulier qui est l'ozone. (*Archives d'électricité*, t. IV, p. 333.)

Les principaux phénomènes attribués à ce radical ont fait supposer un moment qu'ils appartenaient à un composé nitreux (M. Ozann). Puis on a avancé que l'ozone obtenu par la pile est un suroxyde d'hydrogène HO^3; que celui qui est développé par une série d'étincelles électriques est de l'acide azoteux, et que celui qui se forme dans l'action de l'air sur le phosphore est un mélange des deux précédents (MM. Williamson et Baumert).

MM. Marignac et de la Rive ont trouvé que la production de l'ozone par la pile était indépendante de la présence de l'azote; qu'il fallait seulement avoir soin de le maintenir à une basse température. Ils ont conclu de leurs expériences que l'ozone n'est pas un corps simple, ni une combinaison d'hydrogène et d'azote, mais que ses effets sont dus à l'oxygène dans un état particulier d'activité chimique imprimé par l'électricité.

Enfin dans un travail sur les propriétés des corps électrisés (MM. E. Fremy et E. Becquerel, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXV), on a dissipé toutes les incertitudes qui existaient sur la vraie nature de l'ozone.

Nous reproduisons ici le résumé de ce travail :

« 1° Nous avons vérifié d'abord tous les faits annoncés par M. Schœnbein et M. Marignac, qui sont relatifs aux propriétés oxydantes de l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau par la pile; ce gaz, même lorsqu'il est très-odorant, ne contient jamais qu'une très-faible quantité de principe actif, et son volume ne diminue pas sensiblement par l'action de l'iodure de potassium. La pile ne peut donc pas être employée pour rechercher si l'oxygène se modifie complétement par l'action de l'étincelle électrique.

2° Il résulte des expériences que nous avons faites avec l'étincelle électrique qui se manifeste lors de la rupture des circuits voltaïques, qu'il se forme, dans ce cas, un véritable arc voltaïque contenant des molécules de platine très-divisé. Cet arc ne communique pas à l'oxygène un pouvoir oxydant particulier et ne le rend pas odorant; mais, en agissant à la fois comme mousse de platine et comme électricité, il peut déterminer rapidement des combinaisons de gaz entre eux : sous son influence, nous avons pu combiner directement l'azote à l'oxygène pour

former de l'acide azotique, l'azote à l'hydrogène pour produire de l'ammoniaque, l'acide sulfureux à l'oxygène pour engendrer l'acide sulfurique anhydre.

3° Pour étudier l'action qu'exerce, sur l'oxygène, l'étincelle provenant du courant d'induction, nous avons fait usage de l'appareil ingénieux construit nouvellement par M. Ruhmkorff ; nous avons reconnu que les étincelles produites par cet appareil agissent exactement comme celles des machines ordinaires ; elles rendent l'oxygène odorant et permettent, en prenant certaines précautions, de répéter toutes les expériences qui sont faites au moyen de la machine ordinaire.

4° L'oxygène pur et sec enfermé dans des tubes de verre, en même temps qu'une bande de papier amidonné et ioduré, a pu être électrisé par influence, au moyen d'une série d'étincelles venant lécher extérieurement la surface du tube (*fig.* 77). Le papier a commencé à bleuir après le passage de quelques étincelles.

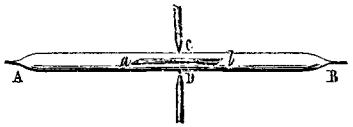


Fig. 77.

A B, tube de verre contenant de l'oxygène. — *a b*, papier amidonné et ioduré. — C, D, pointes conductrices d'où s'échappent des étincelles électriques.

Cette coloration tient à l'électrisation de l'oxygène, et non pas à la décomposition de l'iodure ; car aucun effet n'a lieu dans l'hydrogène pur placé dans les mêmes conditions. Ce fait est d'autant plus remarquable, que l'oxygène est ici électrisé sans l'intervention de fils métalliques, et, par conséquent, hors de la présence de particules transportées par l'étincelle électrique.

5° L'oxygène préparé par les méthodes les plus diverses, telles que la calcination des oxydes de manganèse, de mercure et d'argent, la décomposition du chlorate de potasse, celle de l'eau au moyen de la pile, acquiert des propriétés oxydantes très-marquées, lorsqu'on l'a soumis à l'influence de l'électricité. Ces propriétés se manifestent sur de l'oxygène qui a été chauffé au rouge et soumis aux modes de purification les plus énergiques.

L'oxygène odorant provenant de la pile, qui perd ses propriétés oxydantes après l'action de l'iodure de potassium, peut reprendre son activité chimique et son odeur, lorsqu'on le soumet à l'action de l'étincelle électrique. Cette expérience peut être répétée sur le même gaz un grand nombre de fois.

Tous ces faits démontrent que le pouvoir oxydant de l'oxygène électrisé n'est pas dû à la présence d'un corps étranger contenu dans ce gaz. Les expériences qui suivent ont eu pour but de rendre un volume donné d'oxygène entièrement absorbable par les métaux et les iodures alcalins.

6° Lorsqu'on enferme dans une série de tubes de verre de l'oxygène pur et sec, qu'on soumet le gaz à l'action de l'étincelle électrique, et

qu'on casse ensuite une des extrémités de ces tubes pour reconnaître le volume de gaz qui est devenu immédiatement absorbable par l'iodure alcalin, on reconnaît que pendant plusieurs heures, la modification augmente proportionnellement au temps de l'électrisation, et qu'ensuite elle paraît diminuer, parce que l'étincelle détruit probablement l'action qu'elle produit d'abord. Ainsi, l'oxygène pur et sec devient odorant et actif sous l'action de l'électricité; mais l'action ne se développe que sous l'influence d'une certaine quantité d'eau introduite ultérieurement.

7° Les difficultés que présente l'expérience précédente nous ont fait étudier l'action de l'oxygène électrisé sur certains corps absorbants, pouvant s'emparer immédiatement de l'oxygène qui a subi l'influence électrique, et soustraire ce gaz à l'action décomposante d'un excès d'électricité.

Nous avons donc fait passer une série d'étincelles électriques dans de petits tubes eudiométriques pleins d'oxygène et placés sur le mercure humide (*fig.* 78), sur une dissolution d'iodure de potassium, ou contenant dans leur intérieur une lame d'argent humide; nous avons vu alors l'oxygène s'absorber d'une manière régulière par l'action de l'étincelle électrique, et dans plusieurs expériences nous avons obtenu une absorption complète.

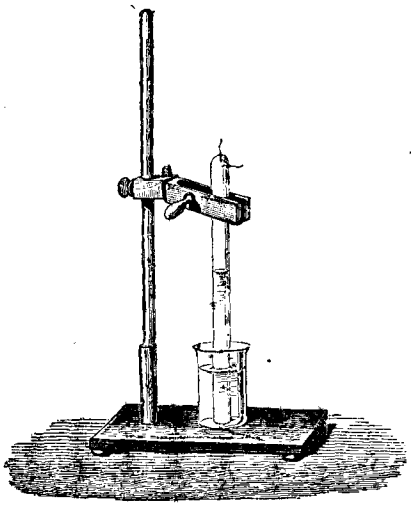


Fig. 78.

8° Pour lever tous les doutes sur l'activité particulière donnée à l'oxygène par l'étincelle électrique, nous avons voulu réaliser les expériences précédentes dans des tubes fermés, afin de démontrer que l'azote atmosphérique, qui peut s'introduire dans les tubes eudiométriques, n'exerce aucune influence sur les absorptions que nous avons signalées; nous avons donc introduit dans des tubes pleins d'oxygène pur de l'iodure de potassium et de l'argent humides. Nous avons soumis ces tubes pendant plusieurs jours à l'action de l'électricité; l'étincelle qui, dans les premiers jours, était d'abord très-brillante, est devenue de plus en plus pâle, et bientôt presque invisible : à ce moment, en cassant les tubes sous l'eau, nous avons vu le liquide se précipiter dans leur intérieur et les remplir entièrement, ce qui démontre que le vide s'y était produit, et que, par conséquent, l'oxygène était devenu entièrement absorbable à froid par l'argent et les iodures alcalins. Nous devons ajouter que, pour rendre cette expérience décisive, nous avions reconnu d'abord que l'eau, les parois du verre et les fils de platine, conduisant

l'étincelle, ne pouvaient pas absorber l'oxygène ; que l'eau n'est pas nécessaire pour développer l'activité de l'oxygène, mais bien pour faire réagir l'oxygène électrisé sur l'iodure ; et que, de plus, l'iodure de potassium n'est pas décomposable par influence par l'étincelle électrique.

Tels sont les faits nouveaux qui se trouvent consignés dans notre Mémoire; ils confirment les derniers travaux de MM. Schœnbein, Marignac et de la Rive, et démontrent que l'électricité, en agissant sur l'oxygène, développe des propriétés qui n'existaient pas avant son influence ; nous proposons donc de donner simplement le nom d'*oxygène électrisé* au gaz qui, ayant été soumis à l'influence électrique, se trouve dans un état particulier d'activité chimique, et d'abandonner le nom d'*ozone*, qui exprime l'idée de la transformation de l'oxygène en un autre corps.

Comment l'étincelle électrique agit-elle sur l'oxygène, produit-elle une électrisation permanente des molécules de gaz, ou bien détermine-t-elle une modification isomérique? Ces questions sont difficiles à résoudre et sortent du domaine de l'expérience. On peut seulement rapprocher les propriétés remarquables qu'acquiert l'oxygène, par l'action des étincelles électriques, de la faculté que possède ce gaz de devenir magnétique sous l'action des aimants, comme l'un de nous l'a démontré. Ces effets magnétiques, qui sont exagérés dans l'oxygène, quand on les compare à ceux qui sont produits par les autres gaz, semblaient, du reste, démontrer à l'avance que l'oxygène pouvait être modifié par l'électricité plus facilement que les autres gaz.

Ces questions théoriques seront développées dans un Mémoire sur les propriétés des corps électrisés, et nous essayerons d'établir alors les rapports qui existent entre les phénomènes d'électrisation et ceux qui dépendent de l'*état naissant* ou des *actions de* présence. »

M. Th. Andrews a vérifié par une expérience directe, exécutée sur une grande échelle, le fait de la conversion totale de l'oxygène en ozone par le passage d'étincelles électriques à travers de l'oxygène parfaitement sec. Il s'est assuré en outre que le peroxyde de manganèse détruit l'ozone sans donner lieu à la formation d'eau. L'ozone est toujours doué de la même odeur, quelle que soit la source d'où il dérive. La même remarque s'applique à la propriété qu'il possède de blanchir les substances organiques colorées. Il décompose l'iodure de potassium avec formation d'iodate. Toutes les matières oxydables, telles que le protosulfate de fer, passent à un état d'oxydation plus avancée par l'action de toutes les variétés d'ozone. M. Andrews conclut de ses expériences, 1° que dans l'électrolyse de l'eau il ne se forme aucun composé gazeux renfermant HO^3 ; 2° que l'ozone, quelle que soit la source d'où il dérive, est un seul et même corps, possédant des propriétés identiques, la même constitution, et qu'il n'est pas un corps composé ; c'est de l'oxygène dans un état particulier ou *allotropique*.

Les expériences de M. Andrews ont une grande importance, car elles

ont été faites sur des quantités très-considérables du gaz. M. Andrews est arrivé à produire de l'oxygène qui contenait $\frac{1}{111}$ de son poids d'ozone.

On doit à M. Houzeau un travail intéressant sur l'ozone, dont nous donnons ici les principaux résultats.

L'ozone a été produit par la décomposition d'un certain nombre de corps oxydés ; on peut l'obtenir facilement par l'action de l'acide sulfurique sur le bi-oxyde de baryum.

Lorsqu'un corps sort d'une combinaison, on dit qu'il est à l'état naissant ; il est alors capable d'opérer des réactions qu'il n'exercerait pas dans toute autre circonstance, car ses affinités sont très-exaltées et beaucoup plus énergiques que dans l'état ordinaire ; on peut donc donner à l'ozone le nom d'*oxygène naissant*. Le tableau suivant présente les propriétés générales de l'oxygène à ses deux états.

Propriétés générales de l'oxygène ordinaire à l'état libre et à la température de 15°.	*Propriétés générales de l'oxygène naissant à l'état libre et à la température de* 15°.
Gaz incolore, inodore, insipide.	Gaz incolore, très-odorant, ayant la saveur du homard.
Sans action sur le tournesol bleu.	Décolore avec rapidité le tournesol bleu.
N'oxyde pas l'argent.	Oxyde l'argent.
Sans action sur l'ammoniaque.	Brûle spontanément l'ammoniaque et la transforme en azotate.
Sans action sur le gaz hydrogène phosphoré.	Brûle instantanément l'hydrogène phosphoré avec émission de lumière.
Ne décompose pas l'iodure de potassium.	Agit rapidement sur l'iodure de potassium et met l'iode en liberté.
Ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique.	Décompose l'acide chlorhydrique et met le chlore en liberté.
Est un oxydant faible.	Est un agent puissant d'oxydation et un chlorurant énergique.
Très-stable à toutes les températures.	Stable à 15°, est détruit vers 75°.

L'ozone, quel que soit sa source ou son mode de production, jouit de toutes les propriétés de l'oxygène naissant, telles qu'elles sont exposées dans le tableau ci-dessus. Il ne donne jamais lieu à une production d'eau, quand il est chauffé au rouge sombre et même au-dessous, en présence du verre en fragments ou de l'oxyde de cuivre. Donc l'ozone ne renferme pas d'eau ; il est également impossible de le considérer comme un suroxyde d'hydrogène, ainsi que l'admettait M. Baumert.

Le gaz odorant provenant de l'électrolyse de l'eau, quand il est bien pur, est absorbé sans résidu appréciable par la potasse et l'acide pyrogallique ; l'ozone ne renferme donc ni azote ni hydrogène.

Un litre de gaz odorant préparé par l'action de l'acide sulfurique sur le bi-oxyde de baryum peut contenir de 3 à 7 milligrammes d'oxygène actif ; celui qui est formé par l'électrolyse sulfurique, de 2 à 6 ; le gaz produit par le phosphore, de 0,2 à 0,5.

La présence de l'ozone, dans l'air atmosphérique, a été signalée d'a-

bord par M. Schœnbein dès 1840. On a cherché à expliquer dans ce cas la formation de l'ozone : 1° par l'électrisation de l'oxygène qui s'échappe de l'eau ; 2° par l'électrisation de l'oxygène sécrété par les plantes ; 3° par l'électrisation de l'oxygène dégagé dans les actions chimiques ; 4° par des phénomènes électriques réagissant sur l'oxygène atmosphérique (M. Scoutetten).

Le papier ozonométrique de M. Schœnbein ayant été considéré comme un réactif douteux, par la raison que ce papier se colore par le chlore, par les oxydants et particulièrement par les composés nitreux, par les vapeurs d'essence de térébenthine, etc., qui peuvent exister dans l'atmosphère (M. Cloëz), on a cherché des preuves plus sûres de l'existence de l'ozone dans l'air atmosphérique, en s'appuyant sur les faits suivants (M. Houzeau) :

L'iodure de potassium neutre, en dissolution dans l'eau pure, devient alcalin quand on l'expose assez longtemps, à l'abri du soleil et de la pluie, au contact de l'air de la campagne.

L'eau distillée reste neutre quand, pendant le même temps, on l'expose comparativement aux mêmes influences.

Donc l'alcalinité observée dans le premier cas n'est pas amenée par les émanations ammoniacales ou les poussières alcalines que l'air aurait déposées dans l'iodure neutre.

L'iodure de potassium neutre en dissolution dans l'eau ne devient pas alcalin quand, pendant le même temps, on l'expose, à l'abri du soleil, au contact de l'air confiné d'un appartement clos et inhabité. Ce qui montre que l'alcalinité observée en premier lieu n'est pas due à l'eau distillée employée pendant l'expérience, ainsi qu'à une action de l'iodure lui-même sur la matière du vase qui le renferme, ou sur les principes constituants de l'air, l'azote, l'oxygène ordinaire, l'acide carbonique, etc.

On sait que certains champignons se colorent en bleu lorsqu'on expose leur tissu utriculaire au contact de l'air. M. Schœnbein attribue cet effet à l'action de l'ozone. Ayant examiné divers champignons, principalement le *Boletus luridus* et l'*Agaricus sanguineus*, il a constaté que l'alcool dans lequel ils ont séjourné renferme une matière incolore qui est colorée en bleu par l'ozone, comme la teinture de gaïac, et que, d'un autre côté, le suc exprimé de ces champignons renferme une matière organique qui possède la propriété de transformer l'oxygène en ozone. La solution alcoolique des champignons ne se colore pas en bleu au contact de l'air, mais la coloration se manifeste immédiatement lorsqu'on y ajoute le suc. Celui-ci cède aussi son ozone à la teinture de gaïac et à beaucoup d'autres substances organiques et s'ozonise de nouveau lorsqu'on l'agite avec de l'air. Lorsqu'on ajoute à la teinture de gaïac bleuie par le suc de l'*Agaricus sanguineus*, la matière résineuse du *Boletus luridus*, celle-ci enlève l'ozone à la teinture de gaïac.

Le suc de ces champignons perd la propriété qu'il possède de bleuir

la teinture de gaïac et de transformer l'oxygène en ozone, lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur.

Suivant M. Schœnbein, l'oxygène peut exister dans les combinaisons, soit à l'état d'oxygène ordinaire, soit à l'état d'oxygène exalté ou d'ozone; et de même que le contact de certains corps, du phosphore, par exemple, peut, comme la lumière ou l'électricité, déterminer la transformation de l'oxygène ordinaire en ozone; de même aussi certaines substances peuvent, par leur seule présence, déterminer la conversion inverse, et, agissant comme la chaleur, transformer l'ozone en oxygène ordinaire. On sait que le contact de certains corps opère une rapide décomposition de l'eau oxygénée; cette décomposition serait due, suivant M. Schœnbein, à ce que par le contact, le second équivalent d'oxygène de ce composé serait ramené à l'état d'oxygène ordinaire, celui-ci n'étant pas capable de demeurer en combinaison avec l'eau; car il considère l'eau oxygénée comme une combinaison de l'eau avec l'ozone, et il la représente de cette manière : $HO + \overset{0}{O}$; c'est-à-dire, 1 équivalent d'eau, plus 1 équivalent d'ozone.

Si l'on agite de l'air fortement chargé d'ozone avec une petite quantité de peroxyde d'argent, de plomb, de manganèse, de fer, etc., l'ozone disparaît immédiatement; ces corps n'étant pas susceptibles de se suroxyder, il faut nécessairement admettre qu'ils ont simplement agi par contact pour ramener l'ozone à l'état d'oxygène ordinaire.

M. Schœnbein considère le chlorate de potasse KO,ClO^5 comme une combinaison de chlorure de potassium avec l'ozone $KCl\overset{0}{O}^6$, et sa décomposition par la chaleur résulterait de ce que celle-ci convertit l'ozone en oxygène ordinaire qui n'est pas susceptible de rester combiné au chlorure de potassium. S'il en est ainsi, tous les corps dont le contact détermine la conversion de l'ozone en oxygène ordinaire ou la décomposition de l'eau oxygénée faciliteront la décomposition du chlorate de potasse. Ainsi s'expliquerait l'influence du peroxyde de manganèse signalée depuis longtemps par Dœbereiner. M. Schœnbein a constaté que cette propriété se retrouve en effet chez tous les peroxydes et les oxydes des métaux nobles qui opèrent la décomposition de l'eau oxygénée.

Le peroxyde de fer artificiel en poudre fine exerce cette action d'une manière très-remarquable. Un millième de ce corps mêlé au chlorate de potasse en fusion suffit pour déterminer un dégagement d'oxygène très-notable. Avec $\frac{1}{200}$ d'oxyde de fer, le dégagement du gaz devient déjà trop tumultueux, et la masse présente bientôt un phénomène d'incandescence qui précède toujours la fin de la décomposition. Si l'on fait un mélange très-intime de 1 partie de peroxyde de fer et de 30 parties de chlorate de potasse, il suffit d'en chauffer une portion jusqu'à la température de fusion du sel pour que la décomposition se propage d'elle-même dans toute la masse avec une vive ignition et un dégagement de gaz qui occasionne presque une explosion. L'oxygène dégagé par cette rapide décomposition renferme une quantité sensible de chlore.

M. Schœnbein a avancé récemment sur le rôle de l'oxygène dans les combinaisons chimiques quelques idées théoriques qu'il ne propose néanmoins qu'avec une certaine réserve : il existerait deux sortes d'oxygène actif, $\overset{0}{\oplus}$ et $\overset{0}{\ominus}$, capables de se neutraliser réciproquement à la manière des quantités algébriques égales et de signes contraires, et de se ramener par leur action mutuelle à l'état d'oxygène inactif O. Supposant qu'il existe trois sortes d'oxygène, $\overset{0}{\oplus}$, $\overset{0}{\ominus}$ et $\overset{0}{\bigcirc}$, et admettant que le peroxyde d'hydrogène ou $HO^2 = HO + \overset{0}{\ominus}$, et que le peroxyde de plomb ou $PbO^2 = PbO\ \overset{0}{\oplus}$, ces peroxydes, étant mis en contact, doivent être *catalysés*, parce que $\overset{0}{\oplus}$ de l'un neutralise $\overset{0}{\ominus}$ de l'autre, et qu'ils se réduisent réciproquement à l'état de O qui ne peut plus rester associé ni à PbO ni à HO. On expliquerait de la même manière la réduction du peroxyde PbO^2 à l'état de protoxyde PbO effectué par l'ozone libre; c'est-à-dire, en admettant des états opposés d'oxygène agissant l'un sur l'autre. L'oxygène actif négatif s'appellerait *ozone*, et l'oxygène actif positif *antozone*. M. Schœnbein se propose d'examiner, dans des expériences ultérieures, jusqu'à quel point son hypothèse est fondée.

Après avoir fait un résumé aussi complet que possible des principaux travaux qui ont été publiés sur l'ozone et qui prouvent que ce corps doit être considéré comme un état allotropique de l'oxygène, nous terminerons cet article en rappelant les propriétés caractéristiques de ce corps remarquable et en décrivant les appareils que l'on doit employer pour le préparer.

PROPRIÉTÉS ET RÉACTIFS DE L'OXYGÈNE ALLOTROPIQUE.

L'ozone a une odeur particulière qui rappelle celle du phosphore et des corps fortement électrisés; il oxyde à froid les métaux oxydables et même l'argent; il est absorbé rapidement par le mercure; sous l'influence de l'eau, il oxyde directement le chrôme, le brôme et l'iode; en présence des bases énergiques, il se combine avec l'azote et engendre des azotates (M. Luca); il fait passer à un état supérieur d'oxydation les acides et les oxydes inférieurs; ainsi, par l'action de l'ozone, l'acide sulfureux devient acide sulfurique, et les sels à base de protoxyde de fer deviennent des sels à base de peroxyde.

L'ozone décompose les iodures alcalins, décolore les matières organiques colorantes, et notamment la teinture de tournesol; il brûle le gaz ammoniac en le faisant passer à l'état d'acide azotique. Il perd ses propriétés et se trouve ramené à l'état d'oxygène ordinaire lorsqu'on le chauffe à environ 240°, ou lorsqu'on l'agite avec de l'eau de chaux ou de baryte, ou bien encore quand on le met en contact avec du bi-oxyde de manganèse.

Un mélange d'iodure de potassium et de colle d'amidon dans les proportions que nous avons indiquées est un réactif très-sensible pour reconnaître l'ozone. Car, aussitôt que le corps agira sur l'iodure de potassium, il oxydera le métal, et l'iode deviendra libre. Alors il se formera de l'iodure d'amidon, qui par sa couleur bleue indiquera la présence de l'ozone. C'est cette réaction qui a donné à M. Schœnbein l'idée de la préparation du papier ozonométrique dont nous avons parlé.

Il faut se garder de confondre dans ce cas l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium avec celle que pourraient exercer le chlore, les vapeurs acides, l'essence de térébenthine, etc.

On obtient encore un réactif sensible de l'ozone en enduisant du papier blanc sans colle avec de la teinture alcoolique de résine de gaïac et en le faisant sécher dans l'obscurité. Ce papier, qui a la couleur feuille morte, virera au bleu myosotis par l'action de l'ozone.

M. Houzeau a proposé également l'emploi d'un papier de tournesol rouge vineux dont une partie seulement a été trempée dans une dissolution d'iodure de potassium neutre faite avec 100 grammes d'eau et 1 gramme d'iodure : sous l'influence de l'ozone la partie iodurée seule devient alcaline et prend une teinte verre bleu; la partie non iodurée conserve sa couleur normale et devient un témoin destiné à mettre l'observateur en garde contre les graves causes d'erreur que pourrait engendrer l'intervention des vapeurs alcalines ou acides.

PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE ALLOTROPIQUE.

1° *Action de l'air sur le phosphore* (M. SCHŒNBEIN). — Si on laisse pendant plusieurs heures et à la température de 12 à 20°, dans un ballon de verre de 12 à 15 litres de capacité, un peu d'eau et des bâtons de phosphore d'un centimètre de diamètre, de manière que le phosphore plonge moitié dans l'air, moitié dans l'eau, l'air du ballon acquiert les propriétés caractéristiques de l'ozone. La figure 79 indique les dispositions de l'appareil.

Lorsqu'on ouvre le robinet E, après avoir laissé séjourner pendant un certain temps les bâtons de phosphore dans le ballon, l'eau du flacon D s'écoule et force l'air du ballon à traverser le tube laveur B, puis le réactif liquide ozonoscopique. Si ce réactif est une faible teinture de tournesol, il se décolorera : si c'est une dissolution d'amidon et d'iodure de potassium, il bleuira.

2° *Décomposition de l'eau par la pile* (MM. FREMY et E. BECQUEREL). — L'eau distillée, légèrement acidulée, est placée dans un tube en U, ABC (*fig.* 80); le gaz oxygène provenant du pôle positif passe dans une série de tubes laveurs a, a', a'', et traverse ensuite des tubes M, N, dans lesquels se trouvent les corps qui doivent être soumis à l'influence de l'oxygène ozoné.

L'oxygène entraîne toujours de l'acide sulfurique, qui est arrêté par le premier tube laveur; on a reconnu que l'eau du troisième tube ne précipitait pas par le chlorure de baryum : l'oxygène, en traversant les

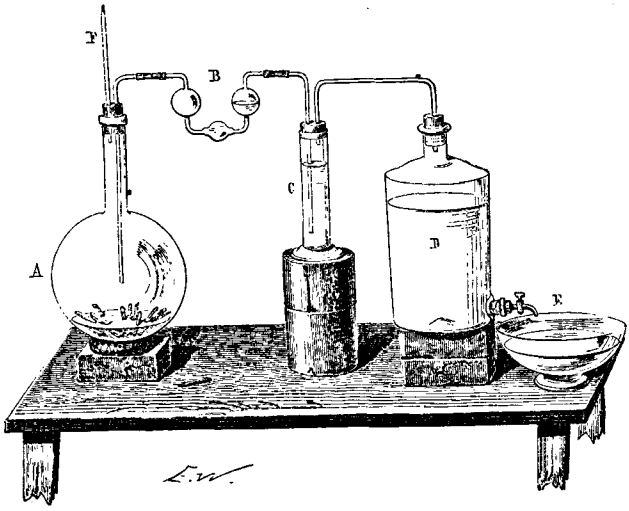


Fig. 79.

A Grand ballon contenant des bâtons de phosphore à moitié recouverts d'eau.
F Tube ouvert effilé.
B Tube laveur.
C Réactif ozonoscopique.
D Flacon d'écoulement.

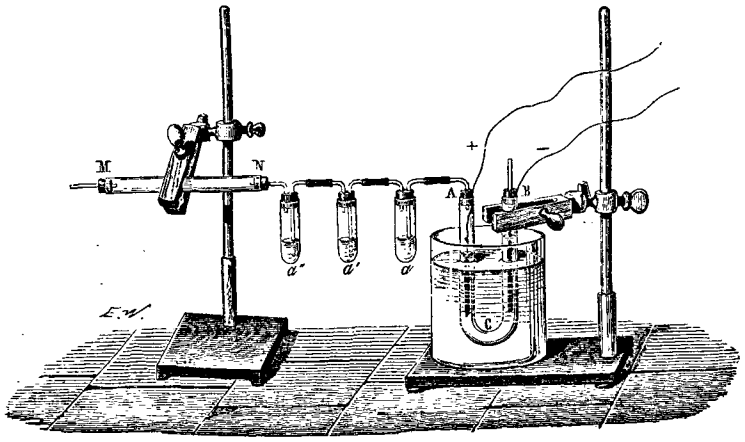


Fig. 80.

trois tubes laveurs, se trouve donc entièrement débarrassé de l'acide qu'il entraîne en sortant du tube en U.

On se sert encore de l'appareil suivant (*fig.* 81) pour montrer la formation de l'ozone par l'électrolyse de l'eau :

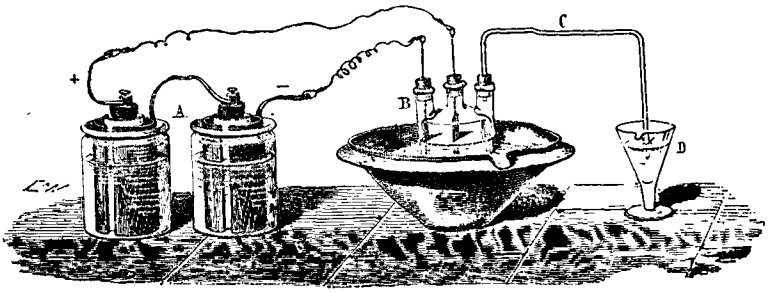


Fig. 81.

A Deux éléments de Bunsen.
B Flacon à trois tubulures renfermant les deux électrodes en platine et de l'eau fortement acidulée avec de l'acide sulfurique. Ce flacon est placé dans un vase rempli d'eau froide.
C Tube abducteur du gaz ozonisé.
D Vase renfermant le réactif ozonoscopique.

Si les électrodes sont en platine, l'oxygène qui se dégagera sur l'électrode positive contiendra environ $\frac{1}{200}$ de son poids d'ozone (Andrews).

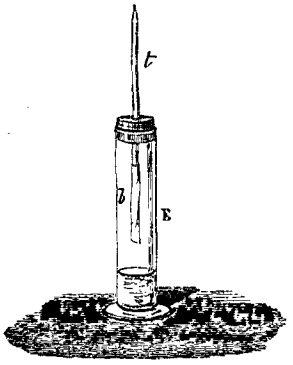


Fig. 82.

Par la disposition de l'appareil, les deux gaz oxygène et hydrogène qui deviennent libres restent mélangés ; mais comme l'hydrogène produit dans ces circonstances n'a aucune action sur les réactifs ozonoscopiques, les changements que ceux-ci éprouvent ne peuvent être attribués qu'à l'oxygène.

3° *Action de l'acide sulfurique sur le bi-oxyde de baryum.* — Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré dans une éprouvette à pied contenant du bi-oxyde de baryum, et qu'on suspende dans cette éprouvette une bande humide de papier ozonoscopique, on verra le papier bleuir bientôt (*fig.* 82) (M. Houzeau).

t Tube ouvert aux deux bouts et dont l'extrémité supérieure est effilée.
b Bande de papier ozonoscopique humide.
E Éprouvette contenant un mélange d'acide sulfurique et de bi-oxyde de baryum.

Dans cette expérience, il se dégage de l'oxygène en vertu d'une réaction qui est exprimée par l'équation suivante :

$$BaO^2 + HO,SO^3 = BaO,SO^3 + HO + O.$$

Bi-oxyde de bar. — Acide sulfurique. — Sulfate de baryte. — Eau. — Oxygène.

L'oxygène qui devient libre est en partie ozonisé.

HYDROGÈNE

ÉQUIVALENT : H = 12,50.

—

HISTORIQUE.

L'hydrogène avait été entrevu par Paracelse, vers le commencement du seizième siècle. Il savait que lorsqu'on met de l'huile de vitriol (acide sulfurique) en contact avec un métal, comme le fer, il se dégage un air, et que cet air se séparait de l'eau dont il était un élément (Hoefer). C'est le premier gaz qui ait été recueilli ; il le fut par Robert Boyle, qui le confondait avec l'air commun ; et c'est Lemery qui reconnut le premier que ce gaz était inflammable ; mais l'hydrogène n'est bien connu que depuis l'année 1777, époque à laquelle Cavendish a décrit ses principales propriétés.

Ce gaz a été nommé d'abord *air inflammable*, puis *hydrogène* (générateur de l'eau), des deux mots grecs : ὕδωρ, *eau*, γεννάω, *j'engendre*, parce qu'il est un des éléments de l'eau.

PROPRIÉTÉS.

L'hydrogène est un gaz permanent, incolore, insipide, inodore, lorsqu'il a été purifié : souvent il exhale une odeur légèrement alliacée due à la présence d'un carbure d'hydrogène ou à des traces d'acide sulfhydrique et d'hydrogène arsénié. On le rend inodore en le faisant passer dans des dissolutions de sels de plomb, d'argent ou de mercure.

L'hydrogène est le plus léger de tous les corps. La densité de l'air étant prise pour unité à la température de 0° et sous la pression normale de $0^m,76$, celle de l'hydrogène est égale à 0,06920 (MM. Dumas et Boussingault) ou à 0,06926 (M. Regnault).

Ce nombre est sensiblement égal à $\frac{1}{14,5}$; ce qu'on exprime en disant que l'hydrogène est environ quatorze fois et demie plus léger que l'air.

Un litre d'air, pris dans les conditions normales, pesant $1^{gr},2932$, le poids d'un litre d'hydrogène sera exprimé par $1^{gr},2932 \times 0,06921 = 0^{gr},089$.

On constate la légèreté de ce gaz à l'aide d'une éprouvette remplie d'hydrogène que l'on sort de l'eau verticalement et que l'on renverse ensuite.

L'hydrogène s'échappe aussitôt, et l'air atmosphérique prend sa place.

Si, au contraire, on soulève l'éprouvette en laissant son orifice tourné du côté de l'eau, l'hydrogène y reste pendant un certain temps.

Enfin, si l'on met l'éprouvette contenant l'hydrogène en communication, par son orifice, avec une autre éprouvette remplie d'air atmosphérique, en renversant les deux éprouvettes de telle sorte que celle qui contient l'air se trouve en haut et celle qui contient l'hydrogène en bas (*fig.* 83), on reconnaît que l'hydrogène a pris la place de l'air atmosphérique, et l'air celle de l'hydrogène.

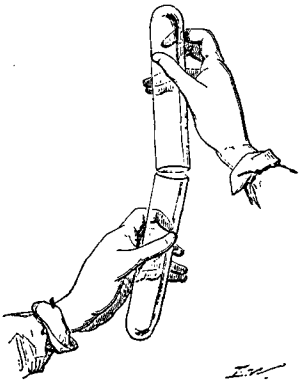


Fig. 83.

L'hydrogène traverse facilement des corps qui seraient presque imperméables pour d'autres gaz. Si l'on place une feuille de papier à une petite distance d'un orifice par lequel de l'hydrogène se dégage, le courant gazeux traverse le papier sans changer de direction, et l'on peut l'enflammer de l'autre côté de la feuille de papier. Mais l'hydrogène ne traverse pas les minces pellicules de verre qu'on souffle à la lampe (M. Louyet). L'hydrogène que l'on conserve dans une éprouvette fêlée, sur l'eau ou sur le mercure, finit par s'échapper complétement.

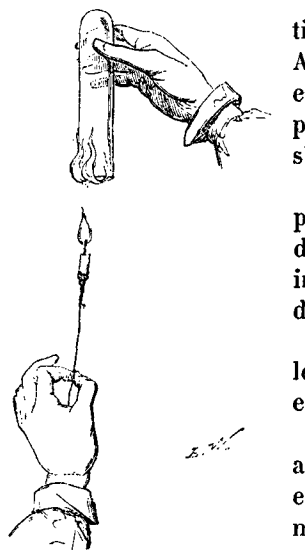


Fig. 84.

L'hydrogène n'entretient pas la combustion, mais est néanmoins très-combustible. Ainsi, une bougie plongée dans l'hydrogène enflamme les premières couches de ce gaz, parce qu'elles sont en contact avec l'air, et s'éteint dans les couches intérieures (*fig.* 84).

Ce gaz est impropre à la respiration sans pourtant être délétère ; un animal ne meurt dans l'hydrogène que faute d'oxygène ; ce gaz introduit dans les poumons n'y produit pas de désorganisation.

L'hydrogène est le plus réfringent de tous les gaz. Il réfracte la lumière environ six fois et demie plus que l'air atmosphérique.

Ce gaz en brûlant dans l'air se combine avec l'oxygène et forme de l'eau ; sa flamme est jaune ; elle est peu éclairante, parce qu'elle ne contient aucune particule solide : elle produit une chaleur très-intense ; 1 gramme d'hydrogène dégage en brûlant 30000 calories.

Pour rendre lumineuse la flamme de l'hydrogène, il suffit de mêler avec ce gaz une vapeur ou un gaz combustible et renfermant du car-

bone. Ainsi, après avoir traversé une couche de benzine (*fig.* 85), l'hydrogène donne en brûlant une lumière très-vive.

L'hydrogène est à peine soluble dans l'eau, qui n'en dissout qu'un centième et demi de son volume. On peut donc le recueillir sur l'eau; mais pour l'obtenir pur, il faut le recevoir sur le mercure, parce que l'eau tient en dissolution de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique qu'elle laisse dégager en partie, lorsqu'elle est traversée par un courant de gaz.

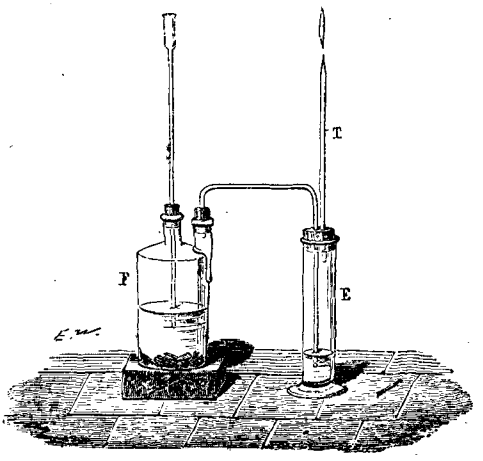


Fig. 85.
F Flacon où se dégage l'hydrogène. — E Éprouvette contenant de la benzine. — T Tube effilé par où sort le gaz brulant avec une vive lumière.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR L'OXYGÈNE.

L'oxygène et l'hydrogène n'exercent l'un sur l'autre aucune action à la température ordinaire; mais à 400 ou 500°, les deux gaz se combinent et produisent de l'eau.

On observe que cette combinaison se fait dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène à 1 volume d'oxygène.

Pour constater la formation de l'eau par la combustion de l'hydrogène, on recouvre d'une cloche de verre B (*fig.* 86) la flamme que produit ce gaz en brûlant à l'air. La paroi intérieure de la cloche se couvre bientôt d'humidité par suite de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air.

La combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène se produit aussi sous l'influence de l'étincelle électrique, ou de la mousse de platine et autres corps divisés qui n'agissent que par leur présence.

L'hydrogène, en se combinant avec l'oxygène, produit une température très-élevée. L'hydrogène donne en brûlant assez de chaleur pour fondre 315 fois son propre poids de glace (M. Despretz). On profite de la température élevée qui résulte de la combustion de l'hydrogène pour fondre certains corps réfractaires. Le mélange d'hydrogène et d'oxygène, appelé

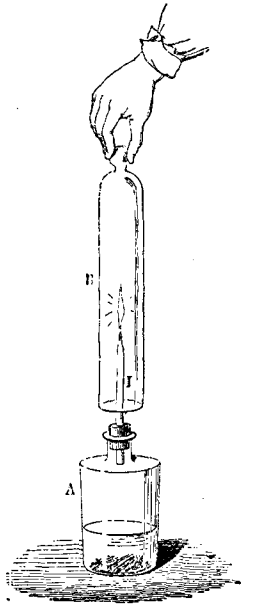


Fig. 86.

mélange détonant, détermine la fusion du platine qui résiste à la température des feux de forge.

Pour opérer la fusion du platine et d'autres corps réfractaires, on peut placer dans des récipients séparés 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, en déterminer l'émission, et faire arriver ces deux gaz sur la flamme d'une bougie : on obtient ainsi une flamme jaunâtre à peine éclairante, mais qui possède des propriétés calorifiques très-développées.

Un mélange d'hydrogène et d'oxygène, renfermé dans un flacon que l'on présente à la flamme d'une bougie, produit une violente détonation et donne naissance à de l'eau. L'étincelle électrique peut enflammer aussi le mélange détonant.

La détonation est occasionnée par la condensation instantanée de la vapeur d'eau au contact de l'air froid. L'eau liquide occupant un volume près de 1700 fois moindre que le même poids d'eau réduit en vapeur, il se forme momentanément un vide dans l'intérieur du flacon, où l'air pénètre subitement et détermine une détonation assez forte pour causer quelquefois la rupture du flacon.

On produit encore une forte détonation en enflammant un mélange d'hydrogène et d'oxygène contenu dans des bulles de savon. Pour faire cette expérience, on introduit un mélange détonant dans une vessie garnie d'un robinet portant un tube effilé qui plonge dans de l'eau de savon. On comprime la vessie; le gaz qu'on en fait sortir forme des bulles que l'on enflamme, et une détonation se fait entendre aussitôt.

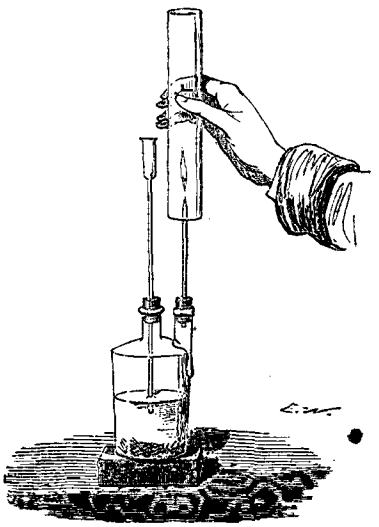


Fig. 87.

Une succession rapide de détonations dans un tube de verre peut donner naissance à un son musical. On constate ce phénomène, en entourant d'un large tube ouvert aux deux bouts une flamme d'hydrogène produite par un courant de gaz sec qui se dégage à l'extrémité d'un tube effilé (*fig.* 87). De la série de détonations qui met en vibration la colonne d'air, résulte un son dont l'intensité varie avec le diamètre et la longueur du tube. L'appareil employé pour cette expérience porte le nom d'*harmonica chimique*. M. Schrœtter explique le phénomène de la manière suivante :

Lorsqu'on observe dans l'obscurité un jet de gaz hydrogène enflammé qui donne lieu au phénomène de l'harmonica chimique, on aperçoit, indépendamment de la flamme extérieure, allongée et jaune de l'hydrogène qui brûle, une autre flamme bleue qui semble entrer par la pointe

dans le tube de dégagement lui-même. Ces deux flammes ont pour base commune l'orifice du tube effilé : elles ne brûlent pas simultanément, mais elles se succèdent à des intervalles très-courts. Il en résulte des intermittences qui sont tellement rapprochées, qu'elles sont insaisissables pour l'observateur, en raison de la persistance des impressions sur la rétine.

Ces intermittences sont la cause du son.

Voici les conditions qui les déterminent. Le courant d'air qui monte dans le tube extérieur allonge et entraîne la flamme extérieure, et détermine par cela même un écoulement plus rapide du gaz. Il en résulte une diminution de tension dans le flacon de dégagement, et par suite rentrée de l'air par l'orifice du tube effilé et apparition de la flamme intérieure. Mais celle-ci ne tarde pas à opérer elle-même une sorte de succion ou d'appel qui, en accélérant l'écoulement du gaz, détermine la sortie de la flamme intérieure balayée hors du tube par le gaz qui arrive derrière elle. Le même jeu se répétant, cette flamme intérieure est formée sans cesse, et sans cesse entraînée hors du tube. Il en résulte des oscillations de la colonne d'air, oscillations qui produisent le son.

Toutes les circonstances qui empêchent la formation de la flamme intérieure s'opposent aussi à la production du son. Si la combustion de l'hydrogène sulfuré ne donne pas lieu au phénomène de l'harmonica chimique, c'est que l'acide sulfureux qui se forme empêche la rentrée de l'air dans le tube effilé et par conséquent la formation de la flamme intérieure.

Si le nombre des oscillations qui ont lieu dans une seconde se rapproche de celui des vibrations que la colonne d'air, dans le tube de verre, doit exécuter dans le même temps pour produire le son fondamental, ce son se fera entendre, et il passera même à l'octave immédiatement supérieure, si le nombre des oscillations dans une seconde devient double.

Lorsqu'on produit un son d'un ton égal à celui que donne l'harmonica, ou plus élevé d'une octave, la flamme s'agite fortement, et quelquefois elle s'éteint (Schaffgotsch).

La propriété que possède la mousse de platine d'enflammer l'hydrogène a servi à construire un briquet particulier, qui porte le nom de *briquet à hydrogène*, dont on doit l'invention à Gay-Lussac.

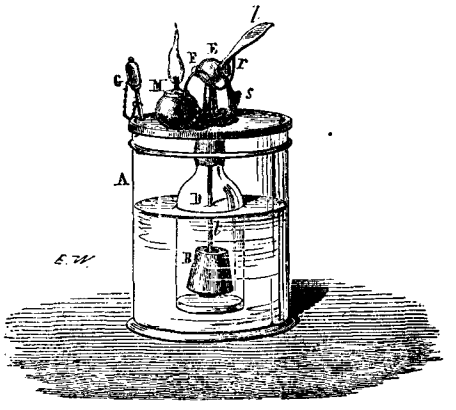


Fig. 88.

Dans cet appareil, l'hydrogène se produit par la réaction du zinc sur l'acide sulfurique et l'eau : le gaz peut sortir par un robinet et traverser une petite grille de cuivre G contenant la mousse de platine qui détermine l'inflammation de l'hydrogène (*fig.* 88).

Le gaz se dégage dans une cloche D qui contient un cylindre de zinc B suspendu un peu au-dessus de son orifice par un fil de laiton ; cette cloche plonge dans un manchon A à moitié plein d'eau acidulée ; le gaz repousse peu à peu le liquide de la cloche, le chasse bientôt complétement, et empêche l'acide de réagir sur le zinc lorsque la cloche est remplie d'hydrogène : par cette disposition ingénieuse, le morceau de zinc se trouve préservé de l'action de l'acide lorsque la cloche est remplie d'hydrogène, et peut servir pendant longtemps.

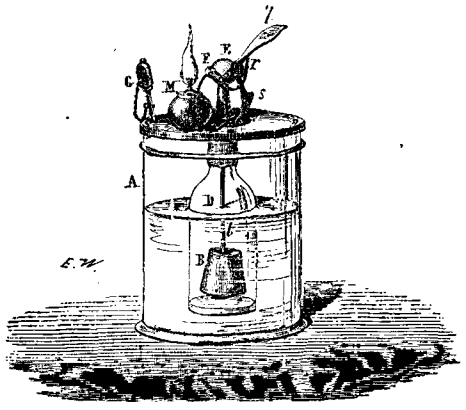


Fig. 88.

On voit sur la figure qu'en pressant sur le levier *l*, pour ouvrir le robinet E, on fait tourner, au moyen d'un engrenage, un plateau qui porte une petite lampe à alcool M, laquelle vient s'allumer à la flamme de l'hydrogène, entre F et G.

PRÉPARATION DE L'HYDROGÈNE.

L'hydrogène s'extrait de l'eau, qui est formée d'oxygène et d'hydrogène. Si on la soumet à l'action de la pile P (*fig.* 89), l'oxygène se porte au pôle positif B, et l'hydrogène se dégage au pôle négatif A.

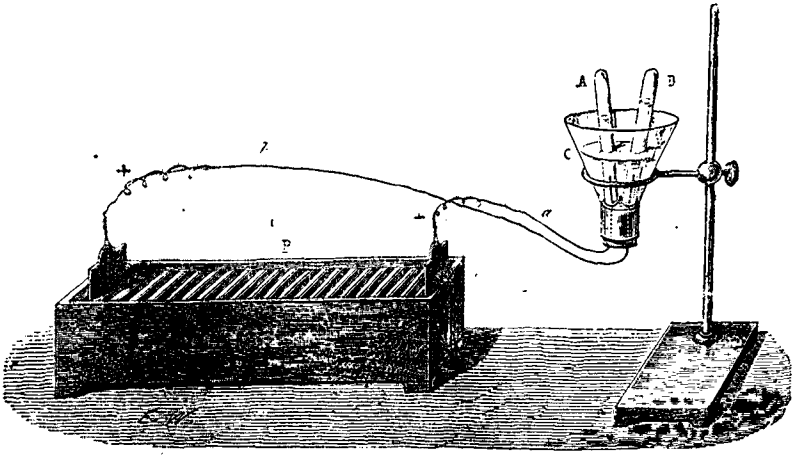


Fig. 89.

Lorsqu'on met l'eau en contact avec un corps très-avide d'oxygène, elle se décompose et dégage de l'hydrogène.

Les métaux ayant en général une grande affinité pour l'oxygène, on les emploie pour la préparation de l'hydrogène.

Certains métaux, tels que le potassium et le sodium, décomposent l'eau à froid : un fragment de potassium, introduit dans une éprouvette pleine de mercure qui contient une petite quantité d'eau à sa partie supérieure, dégage de l'hydrogène, et il reste en dissolution dans l'eau de l'oxyde de potassium (potasse) (*fig.* 90).

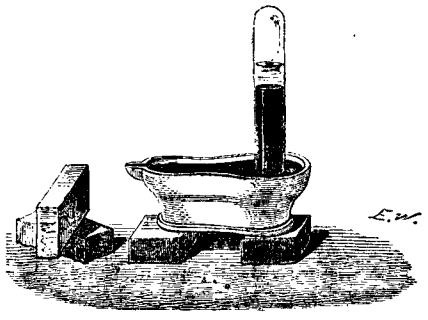


Fig. 90.

Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$K + HO = H + KO.$$

Nous n'indiquons ici la décomposition de l'eau par le potassium que pour rendre plus intelligible la théorie de la préparation de l'hydrogène ; mais ce n'est jamais ainsi que l'on obtient ce gaz dans les laboratoires, à cause du prix élevé du potassium.

On peut préparer l'hydrogène en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge ; l'eau est décomposée, son oxygène se combine avec le fer pour former de l'oxyde de fer magnétique, et il se dégage de l'hydrogène :

$$3Fe + 4HO = \underbrace{Fe^3O^4}_{\text{Oxyde de fer magnétique.}} + H^4.$$

L'appareil que l'on emploie (*fig.* 91) se compose d'un tube de porce-

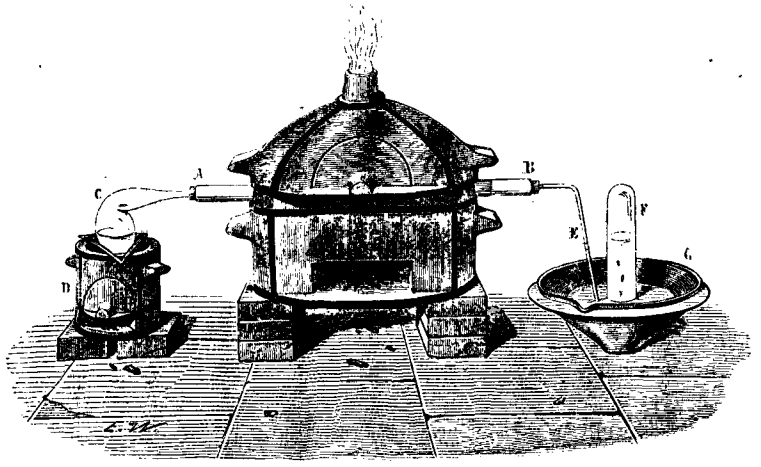


Fig. 91.

laine AB ou d'un canon de fusil contenant des fils de fer et placé dans un

fourneau long H. Le tube de porcelaine communique, d'un côté avec une petite cornue de verre C dans laquelle on a introduit quelques grammes d'eau, de l'autre avec un tube de dégagement E qui s'engage sous une éprouvette F remplie d'eau et placée sur un support dans la terrine G.

On commence par faire rougir le tube de porcelaine, et l'on fait ensuite passer la vapeur d'eau sur le fer en plaçant quelques charbons sous la cornue de verre : on voit bientôt l'hydrogène se dégager avec rapidité.

On prépare toujours l'hydrogène dans les laboratoires en décomposant l'eau par le zinc en présence de l'acide sulfurique.

Le zinc seul n'ayant pas assez d'affinité pour l'oxygène pour décomposer l'eau à la température ordinaire, on ajoute de l'acide sulfurique au mélange d'eau et de zinc ; l'eau est alors décomposée par le zinc sous l'influence de l'acide sulfurique ; son oxygène se combine avec le zinc pour former de l'oxyde de zinc qui, s'unissant à l'acide sulfurique, produit du sulfate de zinc qui reste en dissolution dans l'eau, et l'hydrogène se dégage.

C'est ce que représente l'équation suivante :

$$SO^3,HO + Zn = ZnO,SO^3 + H.$$

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures A dans lequel on introduit le zinc (*fig.* 92).

Le zinc que l'on emploie est en lames coupées en petits fragments ou bien grenaillé. Le zinc en lames se trouve dans le commerce ; on prépare

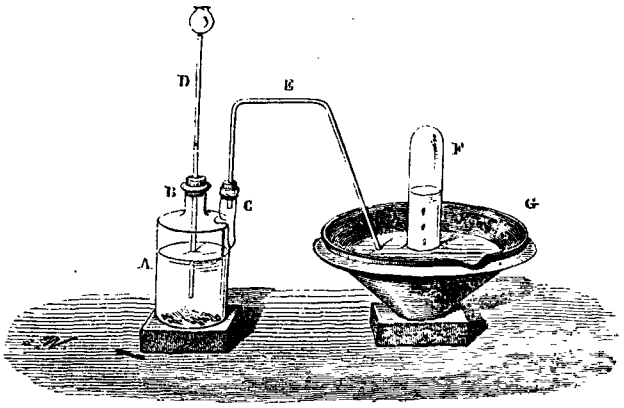


Fig. 92.

facilement le zinc grenaillé en faisant fondre dans un creuzet du zinc du commerce, et en le versant lentement, lorsqu'il est fondu, dans une grande terrine pleine d'eau : les gouttes de zinc se divisent et se solidifient séparément. Le zinc que l'on obtient sous cette forme est plus aisément attaquable par l'acide sulfurique. Le zinc le plus pur n'est pas celui qui convient le mieux pour la préparation de l'hydrogène ; il arrive même quelquefois que du zinc très-pur ne produit pas de traces d'hy-

drogène quand on le met en contact avec de l'acide sulfurique étendu.

On adapte à l'une des tubulures C du flacon A un tube de dégagement E, et à l'autre B un tube à entonnoir D par lequel on verse de l'eau, jusqu'à ce que l'extrémité du tube à entonnoir plonge dans le liquide.

Le tube de dégagement s'engage sous une éprouvette F remplie d'eau.

En versant par le tube à entonnoir quelques grammes d'acide sulfurique, on produit un rapide dégagement de gaz qui permet d'en recueillir plusieurs litres en quelques minutes. Mais cet hydrogène est mêlé avec l'air contenu dans l'appareil; pour l'avoir pur, on doit donc laisser perdre une certaine quantité de gaz avant de le recueillir. Si l'on enflammait le gaz avant d'avoir bien expulsé l'air des vaisseaux, l'hydrogène formant avec l'oxygène de l'air un mélange détonant, on aurait à craindre une détonation accompagnée d'accidents graves.

Cette précaution s'applique, du reste, à la préparation de tous les gaz : on peut dire d'une manière générale que, pour obtenir un gaz pur, on doit en perdre d'abord un volume huit à dix fois plus considérable que celui de l'air laissé dans les appareils.

On peut déterminer à l'aide des équivalents la quantité pondérale d'hydrogène produite par des poids connus d'acide sulfurique, de zinc et d'eau.

L'eau est formée de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50 et de 1 équivalent d'oxygène = 100; l'équivalent du zinc est 406; et l'acide sulfurique contient 1 équivalent de soufre = 200, et 3 équivalents d'oxygène = 300. On peut donc poser la formule suivante :

$$\underset{406}{Zn} + \underset{200+300}{SO^3} + \underset{12{,}50+100}{HO} = \underset{506+500}{ZnO,SO^3} + \underset{12{,}50}{H}$$

$$500 \qquad 112{,}50 \qquad 1006$$

On voit que 406 de zinc, en réagissant sur 500 d'acide sulfurique et 112,50 d'eau, produit 1006 de sulfate de zinc et 12,50 d'hydrogène.

On comprend ici l'avantage des équivalents chimiques, qui permettent d'exprimer en poids les quantités des corps qui interviennent dans les réactions. Quoiqu'il n'entre qu'un seul équivalent d'eau dans la formule précédente, il n'en faut pas moins employer une grande quantité de ce liquide dans la préparation de l'hydrogène, afin de dissoudre le sulfate de zinc qui pourrait se déposer à la surface du zinc et s'opposerait bientôt à la réaction.

PRÉPARATION DE L'HYDROGÈNE PUR.

L'hydrogène préparé par les deux derniers procédés qui viennent d'être décrits n'est jamais bien pur; il conserve une odeur qui lui est communiquée par les petites quantités de carbone, de soufre, d'arsenic, de phosphore qui accompagnent le fer et le zinc du commerce. Ces corps se com-

binent avec une partie de l'hydrogène et donnent naissance à de l'hydrogène carboné, sulfuré, arsénié et phosphoré, qu'on peut éliminer en faisant passer le gaz successivement à travers deux tubes en U,

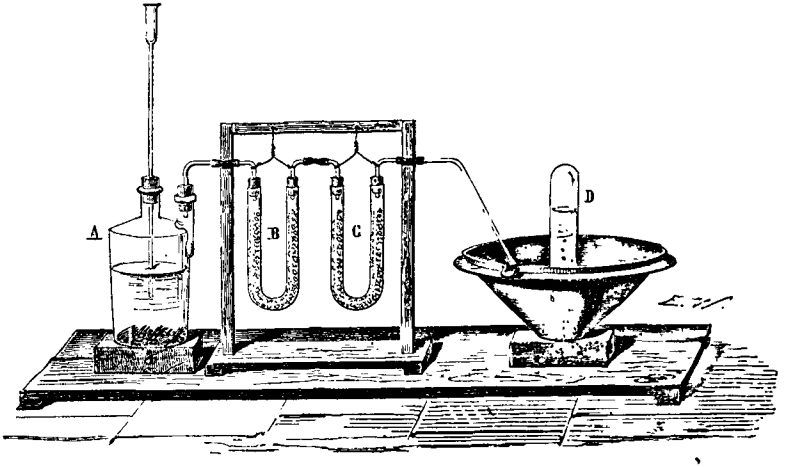


Fig. 93.

A Flacon où se dégage l'hydrogène.
B Tubes en U rempli de fragments de pierre ponce imbibés d'une dissolution de potasse.
C Tube en U rempli de fragments de pierre ponce imbibés d'une dissolution de bichlorure de mercure.
D Éprouvette où l'on recueille le gaz pur.

(*fig.* 93, B et C), renfermant, le premier, des fragments de pierre ponce imbibés d'une dissolution de potasse, le second, des fragments de pierre ponce imbibés d'une dissolution de bichlorure de mercure (sublimé corrosif). Les hydrogènes carboné et sulfuré sont absorbés par la potasse, et les hydrogènes arsénié et phosphoré par le bichlorure de mercure.

ÉTAT NATUREL.

L'hydrogène se rencontre très-rarement à l'état de liberté dans la nature; il paraît cependant démontré qu'il se dégage en abondance des cratères des volcans en éruption; il est alors mêlé de différents corps combustibles avec lesquels il brûle.

USAGES DE L'HYDROGÈNE.

L'hydrogène est employé dans les laboratoires de chimie pour réduire les oxydes et les ramener à l'état métallique; les métaux ainsi préparés sont en général très-purs.

L'hydrogène sert encore à isoler quelques métaux de leurs combinaisons avec le soufre et le chlore.

On emploie souvent l'hydrogène pour produire une lumière intense ou une chaleur très-élevée.

En faisant arriver de deux gazomètres vers un tube commun terminé par un bec de platine (*fig.* 94), 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène, et en enflammant le courant des deux gaz, on produit une chaleur excessive, capable de fondre le quartz et la plupart des corps les plus réfractaires.

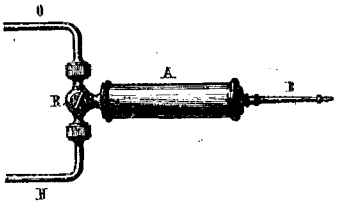


Fig. 94.

R Robinet à triple ouverture. — O Branche de chalumeau qui communique avec le gazomètre à oxygène. — H Branche de chalumeau qui communique avec le gazomètre à hydrogène. — B Bec du chalumeau. — A Cylindre rempli de rondelles métalliques.

La flamme d'un mélange détonant, à peine visible par elle-même, acquiert un éclat que l'œil a peine à supporter, par le contact de certains corps solides, tels que la chaux. Cette lumière a été appliquée à l'éclairage des microscopes à gaz.

La flamme de l'hydrogène prend aussi un très-grand éclat lorsqu'on la met en contact avec des fils de platine ou d'amiante; cette propriété curieuse a été utilisée dans quelques cas pour l'éclairage : on produit alors l'hydrogène économiquement en décomposant la vapeur d'eau par le charbon incandescent.

On emploie l'hydrogène pour gonfler les aérostats; toutefois, dans cette dernière application, on le remplace souvent par le gaz provenant de la distillation de la houille.

HYDROGÈNE ALLOTROPIQUE.

Nous avons vu que l'oxygène peut exister sous un état allotropique et qu'il possède alors des affinités plus énergiques que l'oxygène ordinaire. L'hydrogène, qui provient de l'électrolyse de l'eau, possède aussi une puissance réductive considérable. Ce fait a été mis en évidence par deux procédés différents.

1° On condense l'hydrogène au moment de son dégagement, dans un corps poreux servant d'électrode négative. On prend, par exemple, de l'éponge de platine maintenue dans une sorte de nacelle en platine ou un morceau de charbon; l'hydrogène, dans les premiers moments du passage du courant, ne se dégage pas, mais il est absorbé dans les pores de l'éponge de platine. Lorsque le gaz commence à se dégager sous forme de bulles, on enlève l'électrode qui est alors saturée d'hydrogène, on la lave, et on la plonge dans le liquide sur lequel on veut exercer une action de réduction. Ainsi en la plongeant dans une dissolution

saturée de sulfate d'argent, on obtient une précipitation d'argent métallique.

2° On emploie comme électrode une simple lame de platine placée sous un flacon sans fond fermé à son extrémité supérieure par un bouchon, et muni d'un tube recourbé qui amène le gaz en présence du corps que l'on doit réduire (*fig.* 95). En faisant ainsi passer l'hydrogène dans une

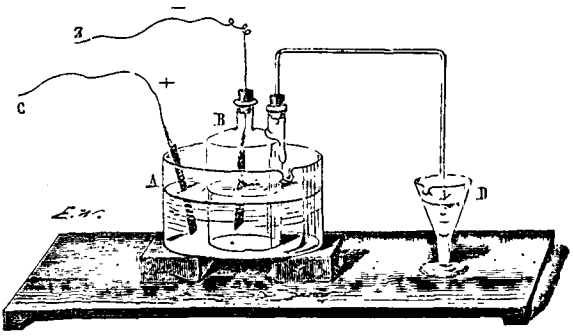


Fig. 95.

A Récipient contenant l'eau fortement acidulée.
C Fil de l'électrode en platine allant au pôle positif de deux éléments de Bunsen.
Z Fil de l'électrode en platine allant au pôle négatif.
B Flacon sans fond à deux tubulures, dont l'une livre passage au fil de l'électrode, et l'autre à un tube abducteur.
D Verre contenant le réactif.

dissolution de sulfate d'argent, on ne tarde pas à obtenir une séparation d'argent métallique. Un autre liquide très-propre à mettre cette action en évidence est une dissolution de sesquichlorure de fer à laquelle on a ajouté une petite quantité de prussiate rouge de potasse. Dès que l'hydrogène préparé par la pile arrive dans la dissolution, il se forme un précipité de bleu de Prusse. Or l'hydrogène préparé par les méthodes ordinaires ne présente pas les mêmes propriétés; par conséquent on doit admettre qu'une partie de l'hydrogène produit par l'électrolyse possède des affinités plus intenses. (M. Ozann.)

Les expériences relatives à l'état allotropique de l'hydrogène sont très-intéressantes, mais il est à désirer qu'on puisse les multiplier et leur donner ce degré de certitude qui, aujourd'hui, ne permet plus de mettre en doute l'état allotropique de l'oxygène.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

L'hydrogène forme avec l'oxygène deux combinaisons, le protoxyde d'hydrogène (eau) et le bi-oxyde (eau oxygénée).

EAU = HO.

H.....	12,50.....	11,112.....	2 vol.
O.....	100,00.....	88,888.....	1 vol.
	112,50	100,000 Éq. en vol.	2 vol.

HISTORIQUE.

L'eau a été, ainsi que l'air, considérée comme un élément jusqu'à la fin du siècle dernier. Ce fut Cavendish qui, en 1781, avança le premier qu'elle était composée d'oxygène et d'hydrogène. Presque dans le même temps, Monge faisait à Mézières des expériences dont il tirait les mêmes conséquences, et en Angleterre, Watt et Priestley reconnaissaient que l'hydrogène en brûlant dans l'air produit de l'eau. En 1789, la véritable composition de l'eau a été mise hors de doute par les chimistes français Monge, Lavoisier, Lefèvre-Gineau, Meunier, Fourcroy et Vauquelin, dans une expérience faite en grand où l'on obtint près de 4 onces d'eau au moyen de la combustion de l'hydrogène. Ils trouvèrent que l'eau était composée de 15 parties en poids d'hydrogène et de 85 d'oxygène. La figure 96 représente l'appareil dont on se servit pour faire cette expérience célèbre.

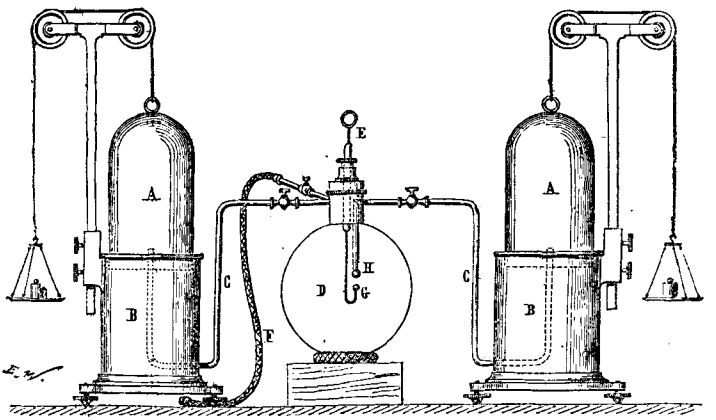


Fig. 93.

A, A Gazomètres remplis, l'un d'hydrogène, l'autre d'oxygène, et plongeant dans des seaux de cuivre B, B contenant de l'eau. Ces gazomètres sont soutenus par des contre-poids. — C, C Tubes munis de robinets destinés à conduire les gaz des gazomètres dans le grand ballon en verre D. — F. Tube qui se visse sur le plateau de la machine pneumatique pour faire le vide dans le ballon D, avant d'y introduire du gaz oxygène. — E Tige de cuivre que l'on met en communication avec une machine électrique et qui se termine par une boule G. — H. Extrémité du tube amenant le gaz hydrogène. Les étincelles éclatent entre la boule G et l'extrémité H, et enflamment l'hydrogène qui sort par une ouverture très-petite.

Dans l'expérience que nous venons de rapporter, les chimistes français avaient fait la synthèse de l'eau ; mais, dès les premiers mois de l'année 1784, Lavoisier et Meunier en avaient déjà fait l'analyse en se servant de l'appareil suivant (*fig.* 97).

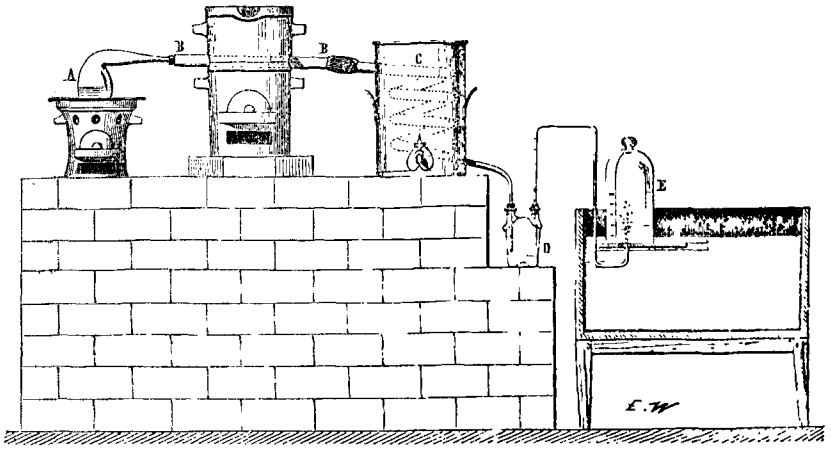


Fig. 97.

A Cornue en verre contenant de l'eau distillée.

BB Tube en porcelaine, placé dans un fourneau et contenant de la tournure de fer qui doit décomposer l'eau.

C Serpentin en communication avec le tube B et destiné à condenser l'eau qui échappe à la décomposition ; cette eau condensée se rend dans le flacon D.

E Cloche placée sur un bain de mercure ou d'eau, pour recueillir le gaz hydrogène provenant de la décomposition de l'eau.

On commence par porter à la chaleur rouge le tube où se trouve le fer, puis on chauffe l'eau de la cornue pour la faire passer en vapeur sur le métal qui la décompose, absorbe l'oxygène et laisse libre l'hydrogène, qui va se rendre sous la cloche E.

Dans l'expérience des deux chimistes, 5^{gr},32 d'eau ont été décomposés ; l'oxygène s'était uni au fer pour le transformer en oxyde noir, et l'hydrogène avait été mis en liberté. L'augmentation du poids du fer leur donna la proportion d'oxygène.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'EAU.

L'eau n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Elle est indécomposable par la chaleur ; cependant certains métaux non oxydables, et surtout le platine, peuvent décomposer l'eau lorsqu'on les porte à une température très-élevée au moyen du chalumeau à gaz ou à l'aide de la pile. On constate facilement ce fait en faisant passer de l'eau à travers un tube capillaire de platine qu'on porte à l'incandescence (M. Grove).

Plusieurs corps simples décomposent l'eau : les uns, comme le chlore,

se combinent avec son hydrogène et laissent dégager son oxygène; les autres, comme le charbon, le potassium, le fer, etc., s'emparent de son oxygène en laissant l'hydrogène se dégager.

L'eau se combine, en proportions définies, avec des corps de toute espèce et forme des composés qui ont reçu le nom d'*hydrates*.

En s'unissant aux acides, aux bases et aux sels, l'eau ne modifie pas, en général, leurs caractères distinctifs : aussi étudie-t-on ordinairement les propriétés spécifiques de ces corps dans leurs hydrates.

Toutefois, dans quelques cas, l'eau qui s'unit aux acides, aux bases, aux sels, détermine des modifications importantes dans leurs propriétés. (Voy. *Généralités sur les hydrates*.)

La plupart des corps n'éprouvent pas de décomposition en se dissolvant dans l'eau; mais il existe un certain nombre de sels, tels que l'azotate de bismuth, le stéarate de potasse, etc., qui dans leur contact avec l'eau se séparent en deux parties, dont l'une, insoluble, se précipite, et l'autre, soluble, reste en dissolution dans l'eau. M. Chevreul a particulièrement appelé l'attention des chimistes sur cet ordre de phénomènes.

Plusieurs réactions chimiques ne s'opèrent qu'en présence de l'eau. Ainsi l'acide tartrique et les bicarbonates, l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux, l'acide tannique et les sels de fer, etc., ne se décomposent pas mutuellement, même quand ils sont très-intimement mélangés : aussitôt que l'on fait intervenir l'action de l'eau, il se dégage de l'acide carbonique, il se dépose du soufre, il se forme du tannate de fer, etc.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU.

1° *A l'état solide.*

L'eau, en se solidifiant, peut être amorphe ou cristallisée régulièrement. La forme cristalline de l'eau solide est celle d'un prisme hexaèdre de 120°, ou celle d'un dodécaèdre isocèle. Ces cristaux possèdent la double réfraction et appartiennent au système rhomboédrique.

La neige affecte souvent la forme d'étoiles à six rayons, chaque rayon étant un prisme régulier à six faces; quelquefois même le centre de l'étoile est occupé par une petite lame hexagonale brillante, et les rayons de l'étoile divergent de chacun de ses angles (M. W. Scoresby, M. Du-

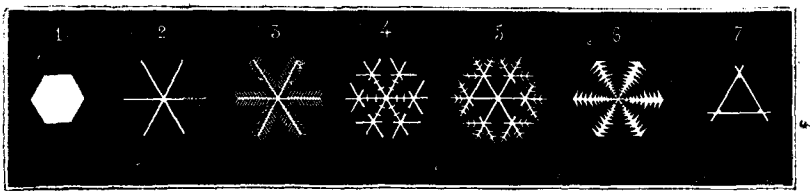


Fig. 98.

frénoy). La figure 98 représente quelques-unes des formes qu'affectent les petits cristaux de glace dans la neige.

En passant de l'état liquide à l'état solide, l'eau augmente de volume. Sa densité devient 0,916, ou plus exactement 0,918 (M. Brunner), celle de l'eau à + 4° centig. étant 1,000.

Cette augmentation de volume qu'éprouve l'eau en se solidifiant explique :

1° Pourquoi la glace se maintient constamment à la surface des eaux tranquilles ;

2° Pourquoi l'eau contenue dans le tissu cellulaire des plantes ou des fruits, qui se solidifie par une forte gelée, détermine par son augmentation de volume la rupture des vaisseaux capillaires, fait périr les végétaux en peu de temps, et devient la cause de la décomposition rapide des fruits gelés ;

3° Pourquoi les fontaines et les carafes remplies d'eau se brisent souvent pendant les grands froids, quand l'eau qu'elles contiennent se solidifie : les tuyaux de conduite des eaux qui ne sont pas profondément enfouis dans la terre se rompent également lorsque l'eau qui les traverse vient à geler ;

4° Pourquoi les pierres qu'on appelle *gélives*, qui peuvent absorber dans leurs pores une quantité d'eau considérable, se brisent en hiver par suite de la dilatation qu'éprouve en se congelant l'eau contenue dans leurs pores ;

5° Pourquoi l'eau, en se solidifiant, détermine quelquefois la rupture des métaux et des alliages les plus résistants.

C'est ainsi qu'on peut briser des canons de fusil, et même des canons de bronze, en les remplissant d'eau et en les exposant, après les avoir hermétiquement fermés, à une température qui détermine la solidification de l'eau qu'ils contiennent.

La glace, pendant sa fusion, conserve une température constante que l'on adopte pour point de départ dans la graduation des thermomètres, et qui correspond au zéro de leur échelle. Le point où l'eau se congèle, présentant souvent de grandes variations, n'est pas adopté pour la fixation du zéro des thermomètres. Quand l'eau n'est pas agitée, on peut abaisser sa température jusqu'à — 12° sans la solidifier ; si on l'agite, elle se congèle aussitôt et l'on observe un dégagement de chaleur qui fait remonter rapidement le thermomètre à zéro. (Gay-Lussac).

La congélation de l'eau présente donc deux phénomènes remarquables : un dégagement de chaleur et une augmentation de volume.

L'eau qui tient des sels en dissolution se congèle plus lentement que l'eau pure. Lorsqu'une dissolution saline éprouve une congélation partielle, c'est l'eau pure qui se solidifie en premier lieu, tandis que les sels restent dans l'eau mère. Cette propriété a été appliquée à la concentration de certaines eaux salées.

La glace, en fondant, absorbe une quantité considérable de chaleur. La quantité de chaleur qu'un poids déterminé de glace à zéro exige pour changer d'état est égale à celle qui suffirait pour porter le même poids

d'eau liquide de 0° à 75°, ou plus exactement à 79° (MM. de la Provostaye et P. Desains). Aussi, lorsqu'on mélange des poids égaux de neige à 0° et d'eau à 79°, le mélange entre en fusion et la température reste à 0°.

2° *Propriétés physiques de l'eau à l'état de vapeur.*

Le point d'ébullition d'un liquide quelconque est toujours le même sous la même pression. L'eau, sous la pression d'une colonne de mercure de $0^m,76$, entre en ébullition à une température invariable, qui correspond au centième degré de l'échelle thermométrique.

L'eau à 0°, en se réduisant en vapeur, augmente environ de 1700 fois son volume.

La température de l'ébullition de l'eau varie avec la pression ; c'est ce qui explique l'expérience bien connue de l'ébullition de l'eau dans le vide. En enfermant l'eau dans une enveloppe suffisamment résistante, on peut la porter à une température très-élevée sans qu'elle entre en ébullition. Cette expérience se fait au moyen d'un appareil qui porte le nom de *marmite de Papin* (*fig.* 99). C'est un cylindre en bronze, fermé par un couvercle qui est fixé sur le vase par une vis de pression V.

Ce couvercle est percé d'un petit orifice *s* qu'on bouche avec un morceau de carton maintenu par le poids d'un levier L mobile à son extrémité.

Un poids P est placé à l'autre extrémité à des distances variables, correspondant à des tensions diverses de la vapeur. L'appareil étant fortement chauffé, si l'on détourne le levier qui maintient la rondelle de carton appliquée sur l'orifice, la vapeur s'en échappe avec violence, en formant une colonne de plusieurs mètres de hauteur.

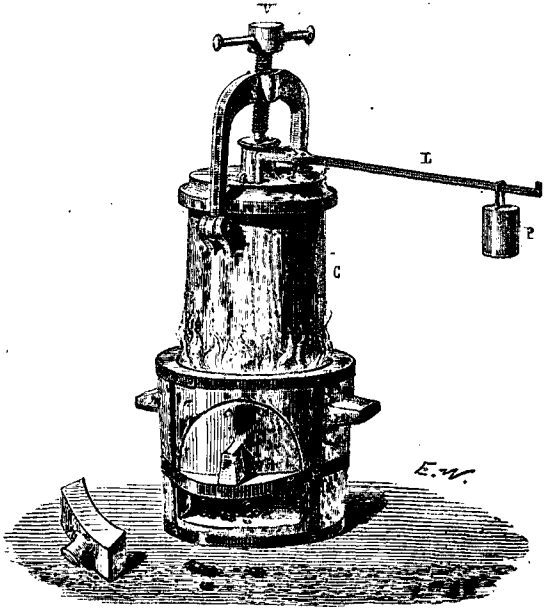


Fig. 99.

La marmite de Papin, convenablement modifiée, peut être employée pour augmenter l'action dissolvante de l'eau ou d'autres liquides, en

les amenant à des températures bien supérieures à leur point ordinaire d'ébullition. On donne aux appareils de ce genre le nom de *digesteurs*.

Quand on chauffe au rouge naissant de l'eau renfermée dans des tubes de verre très-épais, purgés d'air et fermés à la lampe, on constate que l'eau peut se réduire en vapeur dans un espace qui n'est que quatre fois plus grand que son volume (M. Cagniard-Latour).

La vapeur aqueuse est inodore, incolore; elle est plus légère que l'air; sa densité, rapportée à celle de l'air prise pour unité, est exprimée par le nombre 0,622.

L'eau, comme tous les corps volatils, émet des vapeurs aux températures les plus basses. Cette vaporisation devient plus active, quand la température augmente.

Il est souvent utile de connaître la tension de la vapeur d'eau aux différentes températures. Dans les calculs relatifs à l'analyse des gaz, il faut ramener le volume V d'un gaz humide à celui qu'il devrait occuper s'il était sec : on retranche de la pression totale P, que supporte le mélange, la pression ou force élastique f, qui est propre à la vapeur d'eau; la différence P—f est la pression que supporte le gaz sec, dont le volume est V. Si ce gaz était soumis à la pression P, son volume serait $\frac{V(P-f)}{P}$. C'est ce volume qu'il s'agissait de calculer.

Nous donnerons ici le tableau des tensions de la vapeur d'eau depuis — 10° jusqu'à + 35°.

Tableau des forces élastiques de la vapeur d'eau de — 10° *à* + 35°, *d'après M. Regnault.*

DEGRÉS.	TENSION.	DEGRÉS.	TENSION.
	mm.		mm.
— 10°	2,078	+ 13°	11,062
9	2,261	14	11,906
8	2,456	15	12,699
7	2,666	16	13,635
6	2,890	17	14,421
5	3,131	18	15,357
4	3,387	19	16,346
3	3,662	20	17,391
2	3,955	21	18,495
1	4,207	22	19,659
0	4,600	23	20,888
+ 1	4,940	24	22,184
2	5,302	25	23,550
3	5,687	26	24,988
4	6,097	27	26,505
5	6,534	28	28,101
6	6,998	29	29,782
7	7,492	30	31,548
8	8,017	31	33,405
9	8,574	32	35,359
10	9,165	33	37,410
11	9,792	34	39,565
12	10,457	35	41,821

L'eau, pour se transformer complétement en un fluide élastique, exige environ cinq fois et demie plus de chaleur que pour s'élever de 0° à 100°. Ainsi, 1 kilogramme de vapeur aqueuse à 100°, qu'on reçoit dans $5^{kil},5$ d'eau à zéro, produit $6^{kil},5$ d'eau à 100°. On s'est servi de ce principe dans les usines pour porter à l'ébullition de grandes masses d'eau placées dans des cuves de bois, qu'on ne pourrait soumettre directement à l'action du feu. Dans le cas où la vapeur en se condensant nuit à l'opération, on la fait circuler dans un double fond ou dans des tuyaux qui plongent dans le liquide qu'il s'agit d'échauffer.

3° *Propriétés physiques de l'eau à l'état liquide.*

L'eau est inodore, insipide, incolore; mais, prise en masses considérables, elle présente une teinte verdâtre. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'eau prise à zéro, son volume diminue jusqu'à + 4°, puis augmente progressivement jusqu'à la température de son ébullition, qui est constante.

A 8°, le volume de l'eau est à peu près le même qu'à 0°. Son maximum de densité est à 4°. (M. Despretz.)

D'après ce physicien, la dilatation de l'eau distillée de 4° à 100 degrés est représentée par le tableau suivant :

TEMPÉR.	VOLUME.	TEMPÉR.	VOLUME.	TEMPÉR.	VOLUME.	TEMPÉR.	VOLUME.	TEMPÉR.	VOLUME.
4°	1,0000000	24°	1,00271	44°	1,00938	64°	1,01913	84°	1,03156
5	1,0000082	25	1,00293	45	1,00985	65	1,01967	85	1,03225
6	1,0000309	26	1,00321	46	1,01020	66	1,02025	86	1,03293
7	1,0000708	27	1,00345	47	1,01067	67	1,02085	87	1,03361
8	1,0001216	28	1,00374	48	1,01109	68	1,02144	88	1,03430
9	1,0001879	29	1,00403	49	1,01157	69	1,02200	89	1,03500
10	1,0002684	30	1,00433	50	1,01205	70	1,02255	90	1,03566
11	1,0003598	31	1,00463	51	1,01248	71	1,02315	91	1,03639
12	1,0004723	32	1,00494	52	1,01297	72	1,02375	92	1,03710
13	1,0005862	33	1,00525	53	1,01345	73	1,02440	93	1,03782
14	1,0007146	34	1,00555	54	1,01395	74	1,02499	94	1,03852
15	1,0008151	35	1,00593	55	1,01445	75	1,02562	95	1,03925
16	1,0010215	36	1,00624	56	1,01495	76	1,02631	96	1,03999
17	1,0012067	37	1,00661	57	1,01547	77	1,02694	97	1,04077
18	1,00139	38	1,00699	58	1,01597	78	1,02761	98	1,04153
19	1,00158	39	1,00734	59	1,01647	79	1,02823	99	1,04228
20	1,00179	40	1,00773	60	1,01698	80	1,02885	100	1,04315
21	1,00200	41	1,00812	61	1,01752	81	1,02954		
22	1,00222	42	1,00853	62	1,01809	82	1,03022		
23	1,00244	43	1,00894	63	1,01862	83	1,03090		

Aux *Généralités sur les dissolutions salines* nous rapporterons quelques résultats tirés d'un travail du même physicien qui a prouvé que toutes les dissolutions aqueuses, salines, alcalines, acides ou alcooliques, présentent le phénomène du maximum de densité.

M. Despretz a constaté en 1823 que l'eau est d'autant moins compres-

sible qu'elle est plus comprimée, c'est-à-dire que la compressibilité de ce liquide est décroissante. L'auteur avait obtenu le même résultat sur le mercure, sur l'alcool et sur l'éther sulfurique. Ce fait contraire aux expériences d'Œrstedt et à l'opinion générale a été confirmé depuis 1823.

Le même physicien a montré en 1838 qu'une colonne d'eau verticale, chauffée à la partie supérieure, par un vase métallique dans lequel arrive un courant régulier et soutenu d'eau bouillante, présente, après un temps suffisamment long, une série de températures décroissantes, suivant la même loi que dans une barre métallique, seulement l'échauffement des liquides est plus lent. Ainsi un cylindre d'eau, de 1 mètre de longueur et de 405 millimètres de diamètre, n'atteint l'état d'équilibre qu'après 60 heures.

L'eau, considérée comme dissolvant, intéresse à la fois les arts, l'industrie et l'analyse chimique. Aussi range-t-on en première ligne, parmi les différentes propriétés d'un corps, son degré de solubilité ou d'insolubilité dans l'eau.

L'eau qui tient en dissolution des gaz, des liquides ou des solides, présente des propriétés particulières dont nous renvoyons l'étude aux *Généralités sur les sels*. Nous nous bornerons à dire ici que lorsqu'un gaz est dissous dans l'eau, sans se combiner avec ce liquide, on peut toujours le faire dégager en employant l'action de la chaleur ou du vide. Ainsi, l'eau chargée d'acide carbonique, d'oxygène, de chlore, etc., laisse dégager ces gaz quand on la fait bouillir ou qu'on la met sous le récipient de la machine pneumatique.

Mais lorsque l'eau a contracté une combinaison réelle avec un gaz, ces mêmes moyens ne peuvent plus déterminer la séparation du gaz.

Nous citerons comme exemple l'acide chlorhydrique : une dissolution aqueuse de ce gaz, qu'on expose à la chaleur, laisse perdre, il est vrai, une partie de l'acide chlorhydrique qu'elle contient; mais la dissolution, arrivée à un certain degré, passe intégralement à la distillation, et le liquide distillé est une véritable combinaison à proportions définies d'eau et d'acide chlorhydrique.

On peut donc dire d'une manière générale que les gaz sont d'autant plus solubles dans l'eau que la température de l'eau est plus basse.

La solubilité des solides et des liquides, au contraire, croît presque toujours avec la température; cette règle comporte peu d'exceptions.

Quand on refroidit une dissolution saturée d'un corps solide, le corps dissous se précipite dans une proportion qui varie avec sa solubilité. La purification et la cristallisation d'un grand nombre de substances sont fondées sur la propriété que possèdent ces substances d'être inégalement solubles à des températures différentes dans plusieurs liquides, et particulièrement dans l'eau. (Voy. *Généralités sur les sels*.)

ANALYSE ET SYNTHÈSE DE L'EAU.

On prouve que l'eau est formée d'oxygène et d'hydrogène :

1° En enflammant un jet d'hydrogène sec au-dessous d'une éprouvette

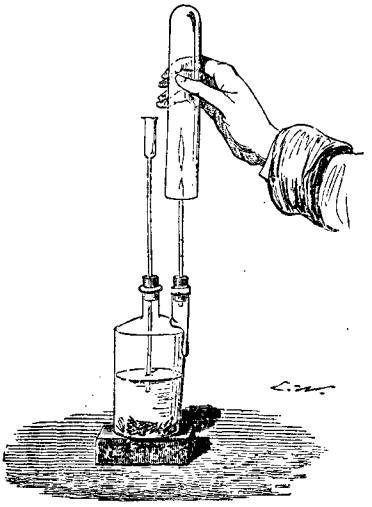


Fig. 100.

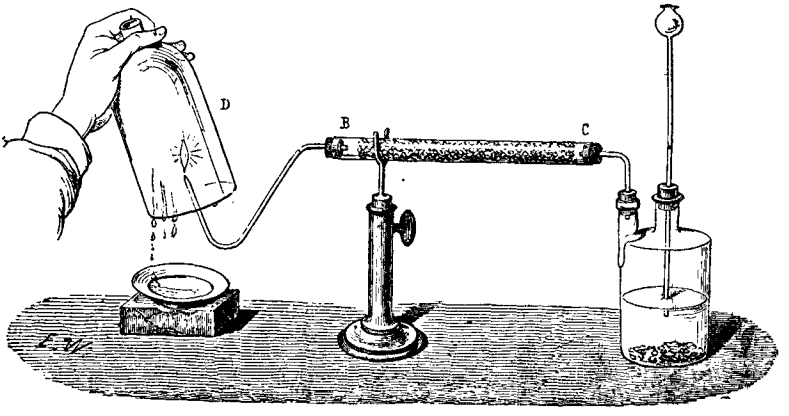


Fig. 101.

(*fig.* 100), ou d'une cloche (*fig.* 101) : on les voit se recouvrir intérieurement de gouttes d'eau dont le nombre augmente pendant la combustion ;

2° En mettant l'eau en contact avec des métaux qui la décomposent

soit à froid, comme le potassium (*fig.* 102), soit à une température élevée, comme le fer, l'étain (*fig.* 103), etc. Dans cette décomposition, l'oxygène de l'eau se combine avec les métaux, et l'hydrogène se dégage;

3° En décomposant l'eau à l'aide de la pile; l'oxygène se rend au pôle positif, et l'hydrogène au pôle négatif. Le volume du premier de ces gaz est sensiblement moitié de celui du second (*fig.* 104).

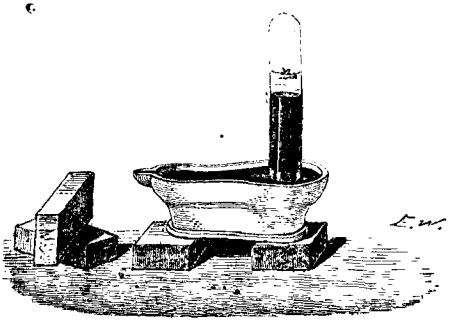


Fig. 102.

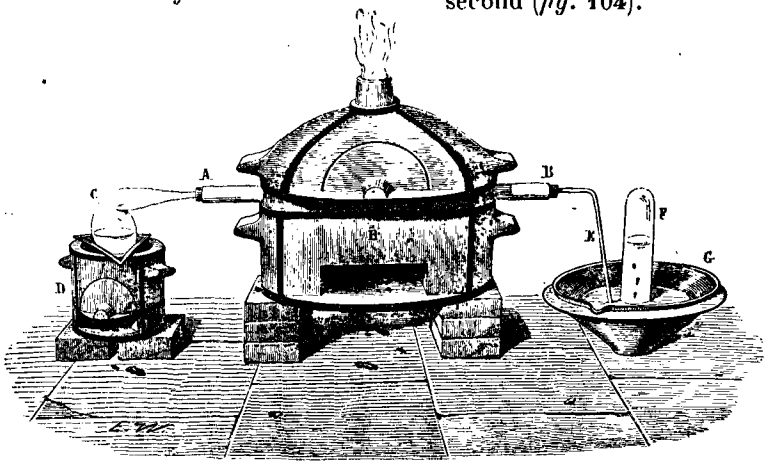


Fig. 103.

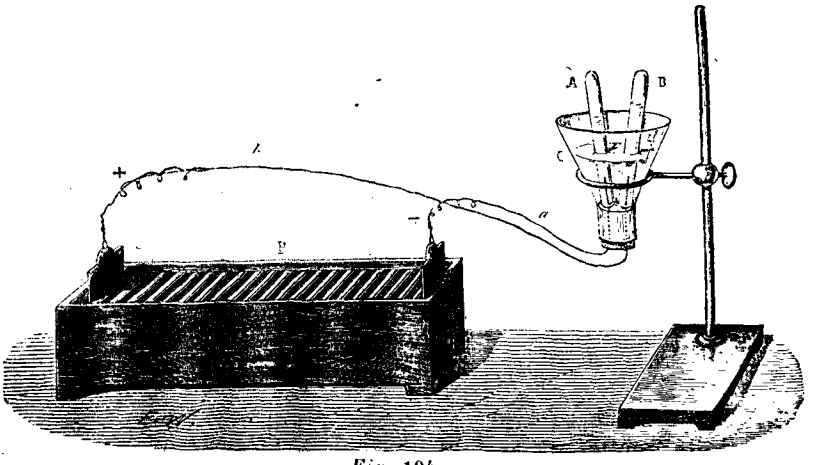


Fig. 104.

P représente une pile; C, un vase de verre dont le fond est traversé

par deux fils de platine qui sont recouverts de petites cloches graduées A, B remplies d'eau.

On rend ce liquide bon conducteur de l'électricité en l'aiguisant d'un peu d'acide sulfurique. Dès qu'on met chaque fil de platine en contact avec les rhéophores de la pile, l'eau se décompose, l'oxygène se porte au pôle positif *b*, et l'hydrogène au pôle négatif *a*.

Ces expériences ayant démontré que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène, il reste à fixer exactement le rapport de ces deux éléments.

Des analyses eudiométriques faites avec le plus grand soin par Gay-Lussac et de Humboldt démontrent que l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

Si l'on introduit, en effet, dans un eudiomètre 200 volumes d'hydrogène et 200 volumes d'oxygène, et que l'on fasse passer dans le mélange une étincelle électrique, la combinaison se fait aussitôt; l'instrument se recouvre intérieurement d'une couche d'humidité, et il reste dans l'eudiomètre 100 volumes d'oxygène pur, qui peuvent être entièrement absorbés par le phosphore. Si le mélange gazeux est formé de 100 volumes d'oxygène et de 300 volumes d'hydrogène, il reste dans l'eudiomètre, après la combustion, 100 volumes d'hydrogène.

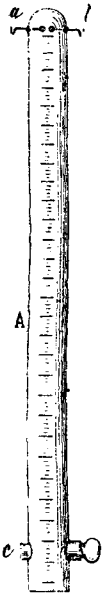


Fig. 105.

Enfin, si l'on prend les deux gaz dans la proportion de 100 volumes d'oxygène et de 200 volumes d'hydrogène, il ne reste plus ni oxygène ni hydrogène dans l'eudiomètre après le passage de l'étincelle électrique.

Il résulte donc de ces expériences que 200 volumes d'hydrogène se sont combinés avec 100 volumes d'oxygène pour former de l'eau.

On fait ces expériences avec un eudiomètre à mercure (*fig.* 105), ou un eudiomètre à eau (*fig.* 106). On verra plus loin, à l'article *Analyse de l'air par l'hydrogène*, la description des principaux appareils de ce genre employés dans les laboratoires.

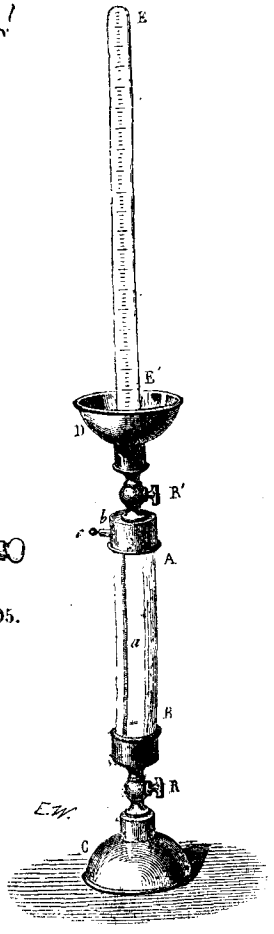


Fig. 106.

On fixe avec précision, par la synthèse, la composition de l'eau, en réduisant par de l'hydrogène pur et sec un poids connu d'un oxyde, d'oxyde de cuivre, par exemple ; la composition de l'eau se dé-

duit alors du poids de l'oxyde avant l'expérience, du poids du métal réduit et du poids de l'eau formée pendant l'opération.

Soient P un poids connu d'oxyde de cuivre; P', son poids après la réduction, c'est-à-dire le poids du cuivre qu'il renferme : P — P' donnera le poids de l'oxygène contenu dans l'oxyde. En pesant exactement l'eau produite, et en retranchant du poids de cette eau le poids de l'oxygène P—P', le reste donne la quantité d'hydrogène unie à l'oxygène pour former de l'eau.

On obtient donc ainsi le poids des deux éléments qui constituent l'eau.

La méthode précédente a été appliquée pour la première fois à la synthèse de l'eau par Berzelius et Dulong. Ces chimistes avaient trouvé que l'eau est formée de

88,91 d'oxygène;
11,09 d'hydrogène;

100,00

ou de 100 d'oxygène et de 12,479 d'hydrogène.

La méthode de Berzelius et Dulong a été perfectionnée récemment par M. Dumas.

Nous donnerons ici quelques détails sur l'appareil que M. Dumas a employé pour déterminer la composition de l'eau au moyen de la synthèse (*fig.* 107).

M. Dumas s'est surtout attaché à purifier complétement l'hydrogène et à produire dans chaque expérience une quantité d'eau considérable, qui s'élevait en général à 50 ou 60 grammes.

L'hydrogène obtenu par la méthode ordinaire, au moyen du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique du commerce, peut contenir des vapeurs nitreuses, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène carboné, de l'acide sulfhydrique et de l'hydrogène arsénié.

Pour avoir l'hydrogène dans un état de pureté absolue, il est indispensable d'opérer avec un acide sulfurique débarrassé d'acide sulfureux et d'acide azotique. (Voy. *Acide sulfurique.*)

Les autres corps étrangers proviennent du charbon, du soufre et de l'arsenic contenus souvent en petites quantités dans le zinc du commerce. Le gaz s'en dépouille en traversant trois tubes en U remplis de fragments de verre humectés de diverses dissolutions : l'hydrogène carboné est retenu par de la potasse caustique, l'acide sulfhydrique par de l'azotate de plomb, l'hydrogène arsénié par du sulfate d'argent ou du bichlorure de mercure.

L'hydrogène se dessèche en passant dans une série de tubes qui contiennent de l'acide sulfurique concentré et de l'acide phosphorique anhydre divisé par des fragments de pierre ponce.

L'oxyde de cuivre est placé dans un ballon de verre très-dur, pouvant supporter une chaleur rouge pendant une journée entière sans se déformer. Le ballon est chauffé au moyen d'une forte lampe à alcool.

Le ballon contenant l'oxyde a été soumis d'abord à une dessiccation prolongée; on y fait le vide avant de commencer l'opération.

L'eau formée dans l'expérience se condense dans un ballon, puis dans une série de tubes desséchants, destinés à retenir l'eau entraînée par l'hydrogène en excès.

La synthèse de l'eau se compose des opérations suivantes :

1° Dégagement de l'hydrogène dans l'appareil pour en balayer l'air ;

2° Pesée du ballon plein d'oxyde de cuivre et vide d'air ;

3° Pesée des appareils destinés à retenir l'eau;

4° Ajustement de l'appareil;

5° Réduction ;

6° Refroidissement du ballon, le courant d'hydrogène étant maintenu ;

7° Pesée du ballon froid et vide d'hydrogène ;

8° Balayage de l'hydrogène des appareils qui contiennent l'eau, au moyen d'un courant d'air sec ;

9° Pesée des appareils qui contiennent l'eau.

Voici la description détaillée de l'appareil :

F, flacon dans lequel l'hydrogène se produit. E, entonnoir à robinet, rempli d'acide sulfurique. A, éprouvette contenant du mercure et servant de soupape de sûreté pour l'issue du gaz, lorsque la pression est trop grande dans l'appareil. Lorsque le dégagement d'hydrogène est trop rapide, on ferme le robinet *r*, et le gaz se dégage alors par l'éprouvette A. *a*, tube en U contenant des fragments de verre humectés d'azotate de plomb. *b*, tube en U contenant des fragments de

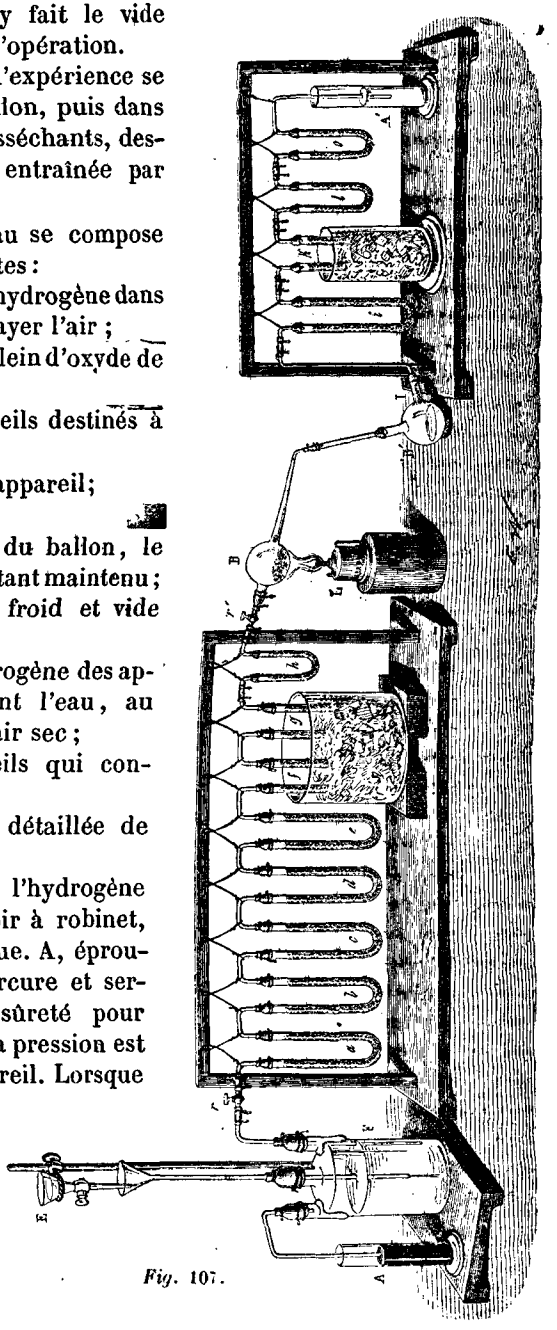


Fig. 107.

verre humectés de sulfate d'argent. *c*, tube en U contenant dans la première branche de la ponce humectée de potasse, et dans la seconde, des fragments de potasse solide ordinaire. *d*, *e*, potasse rougie en fragments. *f*, *g*, ponce en fragments grossiers, saupoudrés d'acide phosphorique anhydre. (Ces tubes sont entourés d'un mélange réfrigérant.) *h*, tube témoin contenant de la ponce et de l'acide phosphorique anhydre. B, ballon de verre dur destiné à la réduction de l'oxyde de cuivre. Ce ballon est terminé par un long col effilé; il est garni d'un robinet *r'* à l'une de ses extrémités; la pointe recourbée pénètre dans l'intérieur du tube qui s'engage dans le ballon B'; la jonction entre l'appareil B et ce tube a lieu au moyen d'un tube de caoutchouc. L, lampe à alcool à double courant. B', ballon destiné à recevoir l'eau qui s'écoule à l'état liquide; son col I contient des fragments de chlorure de calcium. *i*, tube en U contenant de la potasse rougie. *k*, tube en U contenant de l'acide phosphorique anhydre; ce

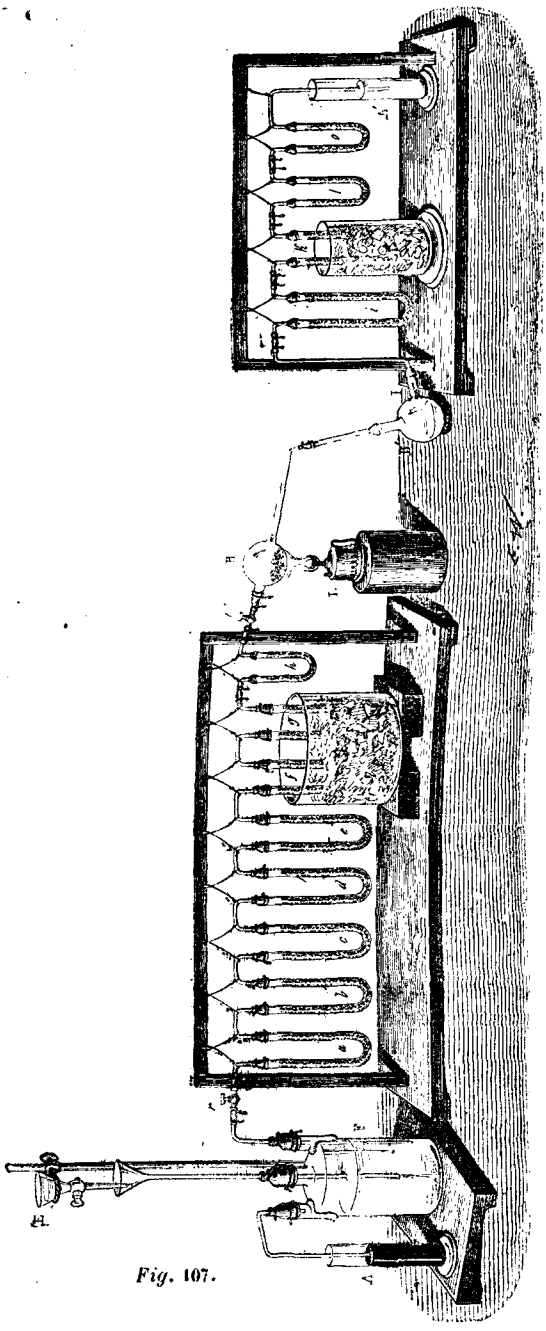


Fig. 107.

tube est entouré d'un mélange réfrigérant. *l*, tube témoin à acide phosphorique anhydre. *o*, tube à acide phosphorique anhydre non taré, et servant seulement à préserver le témoin du contact de l'air humide. A', éprouvette contenant de l'acide sulfurique à travers lequel se dégage l'hydrogène en excès.

Il résulte des nombreuses expériences faites par M. Dumas que l'eau est formée de 100 d'oxygène et de 12,50 d'hydrogène, et que, par conséquent, l'équivalent de l'hydrogène est 12,50.

La composition de l'eau en centièmes devient alors :

Oxygène.....	88,888
Hydrogène.....	11,112
Eau.....	100,000

On peut déduire encore la composition de l'eau des densités de l'oxygène et de l'hydrogène.

On a vu que l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

0,13852 = 2 fois la densité de l'hydrogène;
1,10563 = 1 fois la densité de l'oxygène.

Ces nombres sont entre eux comme 12,52 et 100, ou comme 11,112 et 88,888.

Pour déterminer le rapport qui existe entre le volume de la vapeur d'eau et les volumes des gaz qui la constituent, il suffit de comparer la densité de la vapeur d'eau avec la somme de la densité de l'oxygène et du double de la densité de l'hydrogène.

La densité de la vapeur d'eau déterminée par Gay-Lussac est 0,624, et d'après M. Regnault, 0,622.

En ajoutant au double de la densité de l'hydrogène = 0,13852, la densité de l'oxygène = 1,10563, la somme 1,24415 se confond exactement avec le double de la densité de la vapeur d'eau.

On voit donc que 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène représentent 2 volumes de vapeur aqueuse, et que 1 volume de vapeur d'eau est formé de 1 volume d'hydrogène et d'un demi-volume d'oxygène.

En résumé : *En centièmes*, l'eau contient 88,888 d'oxygène.
11,112 d'hydrogène.

En équivalents, elle est formée de 1 équivalent d'oxygène = 100 et de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50.

En volumes, elle contient 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène formant 2 volumes de vapeur aqueuse. Sa formule HO représente 1 équivalent d'eau, ou 112,50.

PRÉPARATION DE L'EAU A L'ÉTAT DE PURETÉ.

En soumettant l'eau à la distillation, on la débarrasse des corps étrangers qu'elle tient en dissolution.

Ces corps sont de deux espèces : les uns gazeux ou volatils, tels que l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'azotate et le carbonate d'ammoniaque ; les autres fixes, tels que les sels à bases de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, d'alumine.

Les premières quantités d'eau qui passent à la distillation entraînent les corps gazeux ou volatils, et doivent être rejetées comme impures ; les matières fixes restent au fond de l'appareil distillatoire.

La distillation doit être arrêtée au moment où les sels tenus en dissolution dans l'eau commencent à se déposer. Si l'on prolongeait l'opération, l'eau distillée pourrait contenir de petites quantités de ces mêmes sels entraînés mécaniquement ou même décomposés.

On emploie plusieurs espèces d'appareils distillatoires.

Le plus simple se compose d'une cornue de verre et d'un ballon (*fig.* 108).

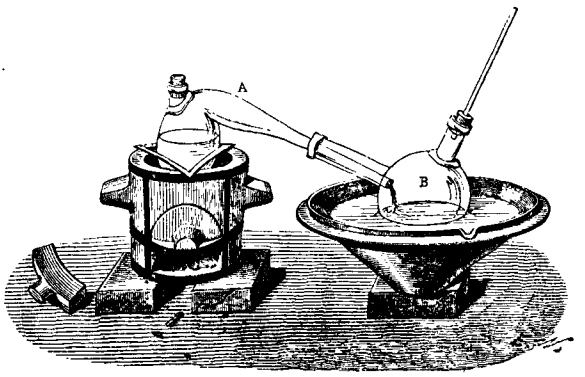


Fig. 108.

L'eau introduite dans la cornue, qu'elle remplit aux trois quarts, est portée à l'ébullition sur un fourneau ordinaire. La vapeur qui se produit se condense dans le récipient qui plonge dans l'eau, et qu'on a soin de maintenir froid.

Les premières portions d'eau distillée sont rejetées, celles que l'on recueille ensuite sont pures ; la distillation ne doit être arrêtée que lorsque les 4/5 environ de l'eau ont passé dans le récipient.

L'eau distillée dans des appareils de verre est quelquefois légèrement alcaline, parce que l'eau bouillante attaque le verre de mauvaise qualité et dissout des traces de soude.

Quelquefois aussi l'eau distillée contient un peu d'acide chlorhydrique, qui provient du chlorure de magnésium que la concentration décompose en magnésie et en acide chlorhydrique. On évite cette altération de l'eau en ajoutant dans l'eau soumise à la distillation une certaine quantité de chaux, qui forme, avec le chlorure de magnésium, de la magnésie et du chlorure de calcium, qui ne se décomposent pas par l'ébullition. La chaux, ayant l'avantage d'absorber l'acide carbonique contenu dans l'eau, doit être employée en excès ; toutefois, dans la

plupart des cas, on prépare l'eau distillée sans ajouter de chaux dans l'appareil distillatoire.

On prépare ordinairement l'eau distillée dans un appareil qui porte le nom d'*alambic* (*fig.* 109). Une chaudière de cuivre A, appelée *cucurbite*,

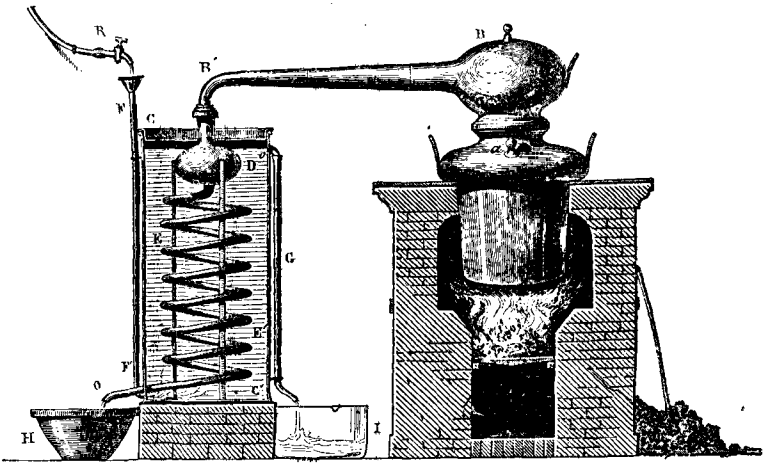


Fig. 109.

contient le liquide à distiller ; elle est recouverte par le *chapiteau* B, pièce mobile qui complète avec elle une sorte de cornue. Le col B' s'adapte à un tube recourbé qui porte le nom de *serpentin* E, et qui plonge dans un réfrigérant, où l'on maintient un courant d'eau froide arrivant par la partie inférieure, tandis que l'eau chaude sort par la partie supérieure et peut servir à alimenter la cucurbite.

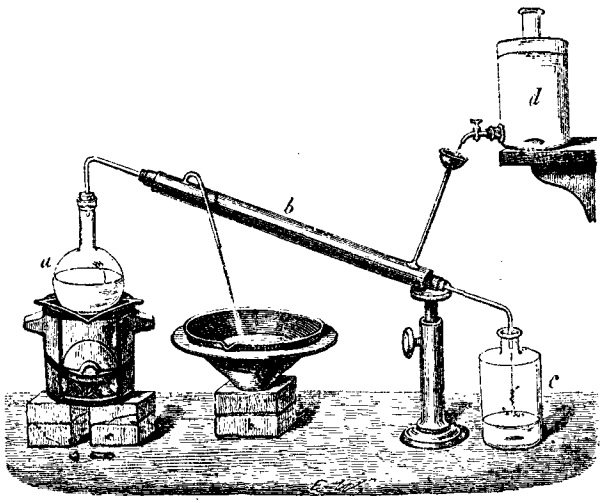


Fig. 110.

On doit à Gay-Lussac un petit appareil distillatoire qui peut s'appliquer non-seulement à l'eau distillée, mais encore à toutes sortes de liquides (*fig.* 110).

Cet appareil se compose d'un ballon de verre *a*, dans lequel on intro-

duit le liquide à distiller, communiquant avec un tube condensateur qui s'engage dans un flacon. Ce tube traverse un réfrigérant légèrement incliné *b*, qui reçoit de l'eau froide d'un réservoir *d*, et qui perd son eau chaude par un tube latéral fixé à la partie supérieure du réfrigérant.

Cet excellent système de condensation peut être utilement employé dans l'industrie.

Essai de l'eau distillée.

L'eau distillée étant employée dans toutes les recherches analytiques, il est indispensable, avant de l'appliquer aux expériences, d'en constater la pureté.

L'eau distillée, pour être considérée comme pure, ne doit pas former de précipité avec les réactifs suivants :

Les *eaux de chaux, de baryte*, l'*acétate de plomb tribasique*, qui indiquent la présence de l'acide carbonique ;

Le *chlorure de baryum*, qui précipite les sulfates ;

L'*azotate d'argent*, qui forme, avec les chlorures, du chlorure d'argent insoluble ;

L'*oxalate d'ammoniaque*, qui précipite les sels de chaux ;

L'*acide sulfhydrique* ou les *sulfures solubles*, indiquant la présence des métaux proprement dits ;

Le *bichlorure de mercure*, le *chlorure d'or* et le *sulfate de zinc*, qui précipitent les matières organiques.

L'eau distillée ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine.

Les eaux distillées, préparées même avec un grand soin, ne sont pas toujours pures : ainsi l'eau de Seine distillée peut contenir de l'acide carbonique, une certaine quantité d'ammoniaque et souvent une matière organique. Néanmoins, cette eau distillée convient parfaitement à toutes les opérations chimiques (M. Chevreul).

On constate facilement la présence des matières organiques dans une eau en y ajoutant un peu de chlorure d'or et en faisant bouillir ; la liqueur prend une teinte brune, due à la réduction du chlorure d'or, quand elle contient des matières organiques (M. Dupasquier).

État naturel de l'eau.

L'eau est un des corps les plus abondamment répandus dans la nature. Elle existe en combinaison dans un grand nombre de minéraux (gypse, peroxyde de fer hydraté, etc.). On la trouve, à l'état de liberté, sous forme solide, liquide ou gazeuse.

1° *Eau à l'état solide.*

L'eau se rencontre à l'état solide, dans l'atmosphère, sous la forme de neige, de grêle, de grésil, etc.

La *neige* est produite par la congélation de la vapeur d'eau que contient l'atmosphère. Pour que ce phénomène se produise, il faut que la température de l'air soit voisine de 0°, ou plus basse; mais comme la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air diminue à mesure que la température s'abaisse, la neige est très-peu abondante pendant les grands froids (de — 20°, par exemple); elle tombe alors sous forme de grains très-petits.

Les flocons de neige affectent des formes très-diverses : on en a décrit plus d'une centaine; elles dérivent, comme nous l'avons dit plus haut, d'un prisme régulier à six pans. Les figures qui se présentent le plus fréquemment sont des lames hexagonales minces et transparentes (*fig.* 111, n° 1); ces lames sont quelquefois isolées, mais le plus souvent

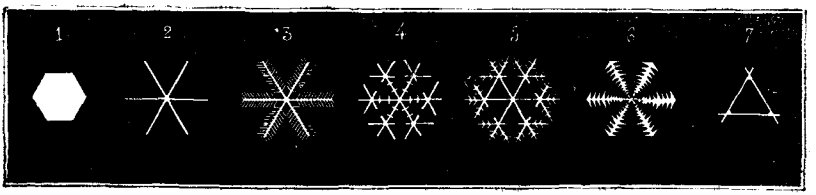


Fig. 111.

elles forment la partie centrale d'étoiles planes à six rayons, dont les formes sont extrêmement variées (même figure, nos 2,3,4,5,6). D'autres figures sont produites par un noyau central, plan ou sphérique, hérissé dans tous les sens d'aiguilles prismatiques. Enfin, on rencontre des prismes hexaèdres ou des aiguilles isolées; quelquefois ces aiguilles sont à peine de la grosseur d'un cheveu.

Pour étudier les formes cristallines de la neige, il faut choisir un temps calme et serein; la neige qui tombe pendant que le vent souffle présente un grand nombre de petits cristaux brisés ou de grains irrégulièrement arrondis; le brouillard a pour effet de rendre les flocons de neige irréguliers et opaques.

La *grêle* est de l'eau solide qui tombe sous forme de masses opaques qui présentent l'aspect de la neige agglomérée. Lorsque ces masses sont sphéroïdales, que leur diamètre ne dépasse pas 3 ou 4 millimètres et que leur dureté n'est pas considérable, elles constituent ce que l'on nomme le *grésil*. Le grésil tombe ordinairement pendant l'hiver et le printemps; il n'accompagne que très-rarement les orages.

La *grêle proprement dite* se compose de grains piriformes qui atteignent quelquefois des dimensions considérables ; ainsi on a observé plusieurs fois des grêlons dont le poids dépassait 100 grammes. En brisant des grêlons volumineux, on reconnaît qu'ils sont formés de couches alternatives de neige et de glace. Quelquefois on voit tomber des grêlons transparents; mais ce sont des gouttes de pluie qui ont pris subitement l'état solide, sous l'influence d'un vent froid.

On observe souvent dans les hautes régions de l'atmosphère des nuages formés d'aiguilles prismatiques de glace qui produisent des phénomènes optiques particuliers, et notamment les phénomènes connus sous le nom de *halos*.

A la surface de la terre, l'eau solide constitue les neiges perpétuelles, les glaciers sur les montagnes élevées, et les immenses amas de glace des mers polaires. Les *glaciers* sont de vastes dépôts d'eau congelée sous forme de grains analogues au grésil, qui occupent le fond des vallées dans les grandes chaînes de montagnes. Les glaciers paraissent avoir été formés par de grandes masses de neige qui ont été successivement pénétrées d'eau liquide et congelées de nouveau. Ils ont d'ordinaire plusieurs lieues d'étendue et souvent plus de 100 mètres d'épaisseur ; ils se meuvent lentement et d'une manière continue (de 40 à 50 mètres par an) en glissant sur les plans inclinés qu'ils recouvrent ; des fragments de roches et des débris de tous genres sont entraînés dans ce mouvement et viennent s'accumuler dans les parties basses des vallées : c'est ainsi que se forment les collines auxquelles on a donné le nom de *moraines*.

L'eau que l'on trouve dans la nature à l'état solide est ordinairement plus pure que l'eau liquide. Ainsi, l'eau de mer soumise à un froid intense donne de la glace qui est à peine salée, et les différents sels que contient cette eau restent dans la partie qui conserve l'état liquide ; ce moyen de concentration de l'eau de mer est appliqué, dans les régions du Nord, à l'extraction du sel marin.

La neige peut être considérée comme de l'eau presque pure ; elle renferme cependant de l'air atmosphérique condensé dans ses pores, et, de plus, elle peut être mêlée avec différents corpuscules tenus en suspension dans l'air, quand on la recueille dans les premiers moments de sa chute.

2° *Eau à l'état gazeux.*

L'air atmosphérique contient de la vapeur d'eau en quantité variable ; mais il est ordinairement très-éloigné de son point de saturation. Cette eau provient de l'évaporation qui a lieu continuellement à la surface des mers, des lacs, des fleuves et du sol humide. Lorsque la quantité de vapeur d'eau qui existe dans l'air à une certaine température devient plus grande que celle qui produit la saturation à cette température, une partie de cette vapeur se condense sous forme de petits globules liquides ou de petits cristaux de glace, selon que la température est au-dessus ou au-dessous de zéro. Lorsque ces globules ou cristaux sont en assez grand nombre pour troubler la transparence de l'air, ils constituent les nuages et les brouillards. Halley, et après lui Théodore de Saussure, avaient imaginé, sur la constitution des nuages, une hypothèse qui a régné pendant longtemps ; ils supposaient que l'eau passait par un état qu'on a désigné sous le nom de *vapeur vésiculaire*, et ils cherchaient à expliquer par ce moyen la suspension des nuages dans l'atmosphère.

L'hypothèse de Halley est inutile. La suspension des nuages s'explique tout naturellement par l'état de division extrême dans lequel se trouve l'eau disséminée dans l'air sous la forme de globules très-petits ou de cristaux très-fins (M. l'abbé Raillard, *Comptes rendus*, décembre 1850, novembre 1856 et juin 1857).

La condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air est encore la cause de la rosée et de la gelée blanche.

L'eau peut aussi se trouver à l'état de vapeur dans l'intérieur de la terre. Cette vapeur, se développant dans des cavités fermées de toutes parts, acquiert, dans certains cas, une force élastique considérable et peut devenir la cause de phénomènes très-variés. On verra, en effet, dans la suite de cet ouvrage, que des réactions chimiques particulières peuvent se produire sous l'influence de l'eau soumise à des températures supérieures à son point d'ébullition. De plus, les propriétés dissolvantes de l'eau se modifient sous l'influence d'une pression et d'une température élevées; nous avons déjà dit que certains corps, qui sont amorphes quand ils se forment dans l'eau à la température ordinaire, prennent la forme cristalline quand cette eau soumise à une pression suffisante est portée à la température de 300° environ (M. de Sénarmont). Plusieurs substances, telles que la silice, l'acide borique, etc., qui sont fixes à une température élevée, sont facilement entraînées par la vapeur d'eau surchauffée : c'est probablement ainsi que l'acide borique est amené à la surface du sol par les vapeurs des *soffioni* de Toscane.

3° *Eau à l'état liquide.*

L'eau à l'état liquide paraît être le corps le plus abondamment répandu à la surface de la terre ; en effet, les trois quarts environ de cette surface sont occupés par les mers, dont la profondeur est souvent assez considérable pour que la sonde n'ait pu en atteindre le fond. De plus, la terre renferme dans son intérieur d'immenses nappes d'eau stagnantes ou animées de mouvements plus ou moins rapides qui forment des *lacs* et des *fleuves* souterrains.

L'eau liquide paraît avoir joué un rôle des plus importants dans les grandes révolutions qui ont bouleversé notre globe ; c'est à son action qu'on doit rapporter la plupart des révolutions locales qui s'opèrent encore actuellement. On peut, sous ce rapport, distinguer l'action physique ou chimique de l'action purement mécanique de l'eau.

Plusieurs minéraux peuvent être dissous ou décomposés par l'eau pure ou par l'eau qui contient diverses matières étrangères : ainsi le sel gemme, le sulfate de chaux, etc., se dissolvent dans l'eau pure. Le carbonate de chaux se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique qui l'abandonne ensuite en arrivant à la surface du sol, lorsque l'excès de gaz s'est dégagé. L'eau qui tient de l'acide carbonique en dissolution peut décomposer lentement certaines roches qui renferment des sili-

cates ; il se forme ainsi des carbonates, et la silice est mise en liberté (Ebelmen).

L'eau, comme agent mécanique, peut produire des effets extrêmement puissants : ainsi, il arrive quelquefois que des couches argileuses se trouvent délayées par l'action prolongée des eaux, et que d'autres couches qu'elles supportent s'affaissent ou s'écroulent subitement. On connaît les effets destructeurs des inondations, des trombes, des torrents provenant de la fonte des neiges dans les hautes montagnes, etc. Lorsqu'une masse d'eau considérable est en mouvement, même sur une pente très-faible, elle peut entraîner à de grandes distances des débris de toute espèce, et principalement des roches peu agrégées qui restent d'abord en suspension ; ces matières se déposent ensuite peu à peu, suivant l'ordre de leurs densités : c'est ainsi qu'on explique la formation des terrains de sédiment. Nous voyons, d'ailleurs, des phénomènes du même genre se produire actuellement dans des inondations locales.

Air dissous dans l'eau. — Les différentes eaux que l'on trouve dans la nature renferment constamment en dissolution de l'acide carbonique, et de plus, un mélange d'oxygène et d'azote. On constate la présence de ces gaz en remplissant entièrement d'eau un ballon de verre de 2 litres environ de capacité (*fig.* 112). On met le ballon A en communication par un bouchon avec un tube B, également rempli d'eau, qui s'engage sous une cloche C pleine d'eau ou mieux de mercure. On porte peu à peu l'eau du ballon à l'ébullition, et l'on voit bientôt se dégager une quantité de gaz assez considérable qui vient se rendre dans la cloche : 100 volumes d'eau donnent environ 3,2 volumes de gaz.

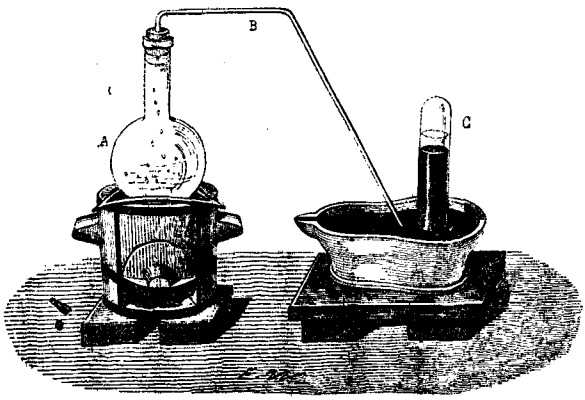


Fig. 112.

En analysant l'air extrait de l'eau, on reconnaît qu'il est beaucoup plus riche en oxygène que l'air atmosphérique, qu'il contient 32 ou 33 volumes d'oxygène pour 100, au lieu des 21 volumes qui se trouvent dans l'air atmosphérique. La présence de cet excès d'oxygène s'explique facilement, car l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote, et la petite quantité de matières étrangères tenues en dissolution dans l'eau ordinaire ne modifie pas sensiblement la solubilité de ces deux gaz.

L'air dissous dans l'eau sert à la respiration des poissons. On constate

ce fait en faisant bouillir de l'eau pour la priver d'air, puis en la laissant refroidir dans un vase hermétiquement fermé. Un poisson que l'on plonge dans cette eau expire au bout de quelques instants.

Il est reconnu, d'ailleurs, que certaines espèces de poissons ne viennent presque jamais à la surface de l'eau, et que tous sont munis d'appareils bronchiques propres à absorber l'oxygène dissous dans l'eau. Lorsque la proportion d'oxygène contenue dans l'eau d'un étang vient à diminuer, les poissons qui le peuplent ne tardent pas à périr.

L'air que l'eau tient en dissolution donne aux eaux de source leur saveur fraîche et agréable. Ces eaux, privées d'air, deviennent lourdes, d'une digestion lente et difficile.

L'eau distillée est fade et insipide ; mais si on l'agite avec de l'air, de manière qu'elle en soit saturée, elle devient propre à la boisson. C'est ainsi que dans les navires on peut faire usage de l'eau de mer distillée après l'avoir préalablement exposée à l'air.

L'air tenu en dissolution dans l'eau est également indispensable à la végétation ; cette observation est très-importante pour la culture des plantes en serres.

On a cru pendant longtemps que l'air contenu dans les pores de la neige était moins riche en oxygène que l'air atmosphérique ; mais il est démontré maintenant que l'air extrait de neiges prises à des hauteurs très-variables a toujours la même composition que l'air atmosphérique (*M. Boussingault*).

Il ne suffit pas de comprimer et de faire fondre la neige pour recueillir l'air qu'elle contient ; l'oxygène étant plus soluble dans l'eau que l'azote, il resterait en dissolution dans l'eau provenant de la fusion de la neige un mélange gazeux plus riche en oxygène que celui qui se dégagerait. On doit donc, pour retirer l'air de la neige, la faire fondre, et porter l'eau à l'ébullition.

Principales espèces d'eaux naturelles.

Les différentes eaux qui arrivent à la surface de la terre sont à des températures très-diverses, qui paraissent dépendre surtout de la profondeur des couches dont elles tirent leur origine. On sait, en effet, que la température augmente environ de 1 degré pour 30 mètres à mesure que l'on avance de la surface vers le centre de la terre. La température de certaines eaux, celles du Geyser, par exemple, dépasse 100° ; on connaît plusieurs sources dont la température varie entre 80 et 100°. On appelle en général *eaux thermales* toutes les eaux dont la température dépasse la température ambiante.

Les matières qui se trouvent en dissolution dans les eaux sont extrêmement nombreuses ; elles varient d'ailleurs avec la nature des terrains que les eaux traversent. Les eaux naturelles peuvent renfermer des gaz, des acides libres, des sels, des matières organiques, etc.

Au point de vue des applications de l'eau à l'économie domestique, à la médecine et à l'industrie, on peut établir les quatre divisions suivantes parmi les eaux de qualités très-variables que l'on rencontre dans la nature :

1° Eaux potables ;

2° Eaux séléniteuses ;

3° Eaux calcaires :

4° Eaux minérales : nous comprenons sous cette dénomination toutes les eaux qui renferment une quantité suffisante de matières étrangères en dissolution pour qu'elles deviennent utiles à l'industrie, comme l'eau de mer, ou à la médecine, comme les eaux minérales proprement dites, ou *médicinales*.

1° Eaux potables. — Une eau potable peut être reconnue aux caractères suivants : elle est limpide, sans odeur ni saveur ; elle ne se trouble pas par l'ébullition, laisse un résidu très-faible après l'évaporation, et forme dans l'eau de savon un précipité peu abondant. On voit qu'il ne suffit pas qu'une eau soit limpide pour qu'on puisse la regarder comme propre à la boisson ; en effet, un grand nombre d'eaux très-impures conservent une transparence parfaite.

Parmi les eaux potables, on peut distinguer d'abord l'*eau de pluie*. Cette eau convient parfaitement à tous les usages domestiques ; cependant il paraît prouvé qu'on doit lui préférer pour la boisson les eaux qui renferment de petites quantités de sels calcaires ; on peut en dire autant des eaux qui proviennent de la fonte des neiges dans les grandes chaînes de montagnes.

L'eau de pluie contient en dissolution toutes les substances qui existent dans l'air, telles que l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, de petites quantités d'acide azotique, de carbonate d'ammoniaque, ou d'azotate d'ammoniaque. Ces derniers sels existent surtout dans les eaux de pluies d'orage. Les eaux de pluie qui tombent en premier lieu contiennent en outre les corps étrangers, les poussières, qui se trouvent en suspension dans l'atmosphère. Toutefois l'eau de pluie, recueillie avec soin, est souvent très-pure et peut remplacer l'eau distillée dans la plupart des opérations chimiques.

Une série d'analyses exécutées chaque mois sur les eaux de pluie recueillies dans les deux udomètres de l'Observatoire de Paris ont démontré que l'eau de pluie renferme constamment de l'azotate d'ammoniaque. La proportion de ce sel varie beaucoup avec les saisons ; elle augmente en été et diminue en hiver ; un mètre cube d'eau de pluie renferme en moyenne 22^{gr},7 d'azotate d'ammoniaque, ce qui correspond, pour le climat de Paris, à 31 kilogrammes d'azote fournis en un an par les eaux de pluie à chaque hectare de terrain. Les mêmes analyses ont prouvé que l'eau de pluie renferme du chlore, de la chaux et de la magnésie (M. Barral).

On a constaté récemment la présence de faibles quantités d'iode dans

les eaux de pluie ; un litre d'eau de pluie contiendrait de $0^{gr},00002$ à $0^{gr},00005$ d'iode. La neige, le grésil, renfermeraient aussi des traces d'iode. La plupart des eaux potables, l'eau de Seine puisée en amont de Paris, par exemple, contiennent des quantités appréciables d'iode (M. Chatin).

Les *eaux de citernes* sont loin de présenter le même degré de pureté que l'eau de pluie recueillie en plein air ; on fait usage de ces eaux dans les contrées qui manquent d'eaux de bonne qualité fournies par les sources, les rivières ou les puits. Les eaux pluviales qui coulent sur les toits des maisons avant de se réunir dans les citernes entraînent avec elles, surtout après une longue sécheresse, une certaine quantité de matières minérales et organiques ; une partie de ces matières se précipitent au bout de quelque temps ; l'eau se purifie ainsi par le repos ; cependant elle s'altère souvent par suite de la décomposition des corps organiques qui s'emparent de l'oxygène qu'elle tient en dissolution. L'observation prouve, en effet, que les eaux de pluie, après un certain temps de séjour dans les citernes, contiennent moins d'oxygène qu'au moment où elles ont été recueillies ; il peut même arriver que ce gaz disparaisse complétement. Les eaux deviennent alors fades, désagréables à boire ; c'est particulièrement vers le mois de septembre, après de longues sécheresses, que les eaux de citernes acquièrent ces mauvaises qualités.

Toutefois, avec quelques précautions, on peut atténuer les causes d'insalubrité de ces eaux ; les eaux conservées dans des citernes bien aérées sont souvent d'un usage précieux pour la boisson et pour les usages domestiques ou industriels.

Dans certaines villes où les eaux potables sont rares, à Cadix, par exemple, chaque habitation possède une citerne ; le conduit par lequel l'eau s'introduit dans le réservoir porte un robinet au moyen duquel on fait écouler au dehors la première eau qui tombe ; et dès que les impuretés de l'atmosphère, des toits et des canaux sont enlevées par cette espèce de lavage, on tourne le robinet de manière à faire arriver dans la citerne l'eau qui continue à tomber.

L'eau des fleuves, des rivières, des sources, des puits, est moins pure que l'eau de pluie ; elle renferme des chlorures, des sulfates et des carbonates à base de chaux, de magnésie, et quelquefois de soude, de potasse et d'alumine. La composition de ces eaux varie avec la nature des terrains qu'elles ont traversés. Elles sont propres, le plus souvent, à la boisson, à la cuisson des légumes, et n'ont pas de saveur sensible.

Les eaux que l'on considère comme les plus pures sont celles des torrents qui descendent des montagnes granitiques. On doit cependant leur préférer, pour la boisson, des eaux moins pures qui contiennent une petite quantité de sels calcaires. Les expériences de M. Boussingault ont établi nettement que la chaux des eaux potables concourt, avec celle que contiennent les aliments, au développement du système osseux

On a signalé la présence de la silice et des silicates alcalins dans

quelques eaux potables. La silice paraît être un des éléments constants des eaux employées pour la boisson : on en a trouvé des proportions notables dans les eaux de la Loire puisées au moment de leur débordement (M. Deville).

Purification des eaux. — Les eaux douces pouvant être impropres aux usages domestiques et industriels, tant à cause des matières étrangères qui les troublent que de certaines substances salines qu'elles tiennent en dissolution, nous allons indiquer les moyens qu'on emploie pour les en débarrasser.

Lorsqu'elles sont riches en bicarbonate de chaux, elles ont l'inconvénient de se troubler par l'ébullition et de former des dépôts calcaires. En y ajoutant un peu d'eau de chaux, elles se troubleront immédiatement, et laisseront déposer du carbonate de chaux. Après qu'elles se seront éclaircies par le repos ou par le filtrage, elles se trouveront purifiées et seront propres au savonnage, à la cuisson des légumes, à la fabrication du savon, etc.

Les eaux séléniteuses peuvent être débarrassées du sulfate de chaux qu'elles tiennent en dissolution, par du carbonate de soude qui donnera naissance à du carbonate de chaux insoluble et à du sulfate de soude ; ce dernier sel restera dissous dans l'eau, qui n'en sera pas moins propre aux usages domestiques et industriels.

Les eaux corrompues peuvent être rendues potables en y laissant séjourner pendant quarante-huit heures quelques kilogrammes de charbon animal, et en ayant soin de l'aérer ensuite par l'agitation ou en la faisant tomber d'une hauteur de quelques mètres.

On clarifie les eaux par le filtrage ; elles abandonnent aux filtres les matières qui les rendent troublent. Mais ces filtres s'imprègnent à la longue d'une espèce de vase qui finit par altérer l'eau qui la traverse. Il faut donc qu'un filtre en activité soit nettoyé de temps en temps. L'*appareil Fonvielle* se trouve sous ce rapport dans de bonnes conditions ; car il est disposé de telle sorte que le nettoyage des filtres dont il est composé s'opère par des courants opposés et successifs. Ces filtres sont formés de charbon, de sable de rivière et d'éponges.

On a adopté à Paris un autre système d'épuration, connu sous le nom de *système Souchon*, dans lequel la matière épuratrice des filtres est la laine tontisse. L'eau arrive de bas en haut dans un premier appareil appelé *dégraisseur*, où elle abandonne, en traversant la toile, la plus grande partie des matières qu'elle tient en suspension ; ensuite elle filtre de haut en bas, sous une pression de $0^m,55$, à travers une série d'épais diaphragmes en laine ; comme ils sont indépendants les uns des autres, quoique formant un seul système, on peut les nettoyer en les retirant au fur et à mesure, sans suspendre la filtration. Quelque soin que l'on apporte à l'entretien des filtres, l'eau perd toujours une partie de l'air qu'elle tenait en dissolution avant d'être filtrée ; aussi est-il nécessaire que l'eau filtrée soit aérée avant d'être livrée à la consommation.

Nous donnons ci-après les analyses des eaux potables qui servent à l'alimentation des fontaines de Paris, et, de plus, les analyses des eaux des principaux fleuves de France.

Eaux des fontaines de Paris. — Nous extrayons les résultats suivants d'un travail de MM. Boutron et O. Henry, dans lequel ces chimistes ont indiqué les causes qui altèrent la pureté des eaux de la Seine dans sa traversée d'amont en aval de Paris, ainsi que les moyens à employer pour éviter cette altération.

L'eau de la Seine, un peu avant son entrée dans Paris, est déjà mélangée à celle de la Marne, et reçoit successivement l'eau fangeuse de la Bièvre, l'eau provenant des écluses du canal Saint-Martin, les eaux des bornes-fontaines, les eaux versées par de nombreuses bouches d'égouts, enfin celles qui s'écoulent dans les ruisseaux des quartiers industriels. L'eau de la Seine, très-pure en amont de Paris, l'est déjà beaucoup moins quand elle est arrivée au pont Notre-Dame ; cette impureté augmente encore aux pompes à feu du Gros-Caillou et de Chaillot.

L'administration municipale doit donc, si elle veut former au quai de Conti, comme elle en a le projet, un vaste établissement hydraulique, faire construire préalablement sur les deux rives de la Seine deux grands égouts qui, partant du pont d'Austerlitz, aboutiraient au pont d'Iéna, et seraient destinés à recueillir les eaux de la Bièvre et celle de tous les égouts qui reçoivent les eaux ménagères et celles qui proviennent du lavage des voies publiques.

L'eau d'Arcueil, qui alimente plusieurs colléges et hôpitaux de la partie sud de Paris, a été, de la part de MM. Boutron et Henry, l'objet d'un examen particulier. Ils ont vu que l'eau puisée à Rungis, origine des premières sources, renferme une quantité de bicarbonates alcalins et calcaires presque double de celle que contient l'eau prise au château d'eau de l'Observatoire. Cette différence tient à ce qu'une partie de l'acide carbonique, qui constitue les bicarbonates solubles, venant à se dégager par suite des arrêts ou chocs successifs que l'eau éprouve pendant ce trajet de 16 kilomètres, il se dépose sur le radier de l'aqueduc ou dans les conduites une quantité de carbonate neutre de chaux insoluble qui correspond à l'acide carbonique dégagé. De là des incrustations considérables qui finiraient par obstruer totalement les conduites, si elles n'étaient pas régulièrement enlevées.

L'eau du canal de l'Ourcq, qui alimente toutes les bornes-fontaines destinées surtout à la population pauvre de Paris, a été examinée aussi par MM. Boutron et Henry. Après avoir fait l'analyse de tous les petits cours d'eau qui se jettent dans le canal, depuis la prise d'eau de Mareuil jusqu'au bassin de la Villette, ces chimistes pensent qu'il serait utile de détourner quelques-uns de ces petits affluents, dont le volume est de peu d'importance et qui ne fournissent au canal que des eaux de mauvaise qualité. Au moyen de cette élimination, les eaux du canal de l'Ourcq, que l'introduction récente du Clignon a déjà contribué à rendre plus

abondantes et plus salubres, acquerront toutes les qualités des eaux potables, et pourront, au besoin, être distribuées dans certaines fontaines publiques.

Eau de la Seine. — Analyses de MM. Boutron et Henry.

SUBSTANCES CONTENUES DANS 1 LITRE D'EAU.	PONT D'IVRY.	PONT NOTRE-DAME.	POMPE du GROS-CAILLOU.	POMPE de CHAILLOT.
	lit.	lit.	lit.	lit.
Azote et oxygène	0,003	0,003	0,004	0,003
Acide carbonique libre	0,013	0,014	0,014	0,013
	gram.	gram.	gram.	gram.
Bicarbonate de chaux	0,132	0,174	0,229	0,230
Bicarbonate de magnésie	0,060	0,062	0,075	0,076
Sulfate de chaux anhydre	0,020	0,039	0,040	0,040
Sulfate de magnésie anhydre, Sulfate de soude anhydre	0,010	0,017	0,027	0,030
Chlorure de calcium, Chlorure de magnésium, Chlorure de sodium	0,010	0,025	0,032	0,032
Sels de potasse	traces.	traces.	traces.	traces.
Nitrate alcalin	traces.	traces.	traces très-sensibles.	traces très-sensibles.
Silice, alumine, oxyde de fer	0,008	0,014	0,023	0,024
Matière organique azotée	indices.	indices.	indices très-sensibles.	indices très-sensibles.
	gram.	gram.	gram.	gram.
POIDS DES SUBSTANCES (1)	0,240	0,331	0,426	0,432

Composition de l'eau d'Arcueil, prise au château d'eau de l'Observatoire, d'après MM. Boutron et Henry.

Eau = 1 litre.

		lit.
Azote et oxygène		0,004
Acide carbonique libre		0,070
		gr.
Bicarbonate de chaux		0,158
Bicarbonate de magnésie		0,060
Sulfate de chaux anhydre		0,138
Sulfate de soude, Sulfate de magnésie	anhydres	0,072
Chlorure de sodium, Chlorure de calcium, Chlorure de magnésium		0,081
Sels de potasse, Nitrate alcalin		traces.
Silice, alumine, oxyde de fer		0,018
Matière organique		traces à peine sensibles
		gr.
		0,527

(1) Dans toutes ces analyses, les carbonates de chaux et de magnésie ont été considérés comme étant dans les eaux à l'état de bicarbonates solubles, ce qui augmente le poids de ces sels d'environ un tiers.

Eau du puits de Grenelle.

ANALYSE DE MM. BOUTRON ET HENRY, 1848.

Eau = 1 litre.

	gr.
Bicarbonate de chaux	0,0292
Bicarbonate de magnésie	0,0092
Bicarbonate de potasse	0,0100
Sulfate de potasse / Sulfate de soude	0,0320
Chlorures de potassium et de sodium	0,0579
Silice	0,0100
Alumine et oxyde de fer	0,0020
Matière organique	traces.
	0,1494

ANALYSE DE M. PAYEN, 1841.

Eau = 1 litre.

	gr.
Carbonate de chaux	0,0680
Carbonate de magnésie	0,0142
Bicarbonate de potasse	0,0296
Sulfate de potasse	0,0120
Chlorure de potassium	0,0109
Silice	0,0057
Substance jaune particulière	0,0002
Matière organique azotée	0,0024
	0,1430

On voit par ces deux analyses que l'eau du puits de Grenelle est de bonne qualité, et qu'elle est même plus pure, moins chargée de matières salines qu'aucune des eaux qui alimentent Paris. Sauf l'accord qu'elles présentent pour le poids laissé par l'évaporation d'une même quantité d'eau, ces analyses, comparées entre elles, offrent des résultats si différents, qu'elles conduisent à cette conséquence, que la composition de l'eau du puits de Grenelle n'était peut-être pas la même au moment où elles ont été faites. On sait que ce puits a éprouvé à diverses époques des intermittences, des perturbations plus ou moins prolongées. Il n'était donc pas hors de propos de rechercher si l'eau de ce puits offre maintenant la même composition qu'en 1841 et 1848. C'est ce qu'a fait M. Péligot qui est arrivé, en 1857, aux résultats suivants :

ANALYSE DE M. PÉLIGOT, 1857.

Eau = 1 litre.

Carbonate de chaux	0,0579
Carbonate de magnésie	0,0163
Carbonate de potasse	0,0205
Carbonate de protoxyde de fer	0,0031
Sulfate de soude	0,0161
Hyposulfite de soude	0,0091
Chlorure de sodium	0,0091
Silice	0,0099
	0,1420

Eau du canal de l'Ourcq, puisée à la gare circulaire de la Villette.

Eau = 1 litre.

Air atmosphérique, Acide carbonique libre	quantité indéterminée.
	gr.
Bicarbonate de chaux	0,158
Bicarbonate de magnésie	0,075
Sulfate de chaux anhydre	0,080
Sulfates de soude et de magnésie anhydres	0,095
Chlorure de sodium, Chlorure de calcium, Chlorure de magnésium	0,113
Nitrate alcalin	traces.
Silice, alumine, oxyde de fer	0,069
Matière organique azotée	indices sensibles.
	0,590

Eau de la Loire. — Voici la composition (sur 1000 parties) d'un échantillon de cette eau pris au pont de Mehung, au moment d'une forte crue :

Chlorure de sodium	0,0048
Sulfate de soude	0,0034
Carbonate de chaux	0,0181
Carbonate de magnésie	0,0061
Carbonate de soude	0,0146
Silicate de potasse	0,0044
Alumine	0,0071
Silice	0,0406
Peroxyde de fer	0,0055
	0,1346

(M. H. DEVILLE.)

L'eau de la Loire est une eau potable de très-bonne qualité. Sa composition paraît changer notablement dans les différents points de son cours, suivant la nature des terrains qu'elle traverse.

Eau de la Garonne. — L'eau de la Garonne, puisée à Toulouse, renferme sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	0,0032
Sulfate de soude	0,0053
Sulfate de potasse	0,0076
Carbonate de chaux	0,0645
Carbonate de magnésie	0,0034
Carbonate de soude	0,0065
Carbonate de manganèse	0,0030
Silice	0,0401
Peroxyde de fer	0,0031
	0,1367

(M. H. DEVILLE.)

On voit que la composition de cette eau se rapproche beaucoup de celle de l'eau de la Loire.

Eau du Rhône. — L'eau du Rhône, prise à Lyon, au mois de mars, a présenté la composition suivante (sur 1000 parties) :

Chlorures de sodium, de calcium, de magnésium	0,001
Sulfate de magnésie	0,016
Sulfate de chaux	0,014
Carbonate de chaux	0,141
Azotates de potasse et de magnésie	0,003
Silice	traces.
Matières organiques	0,007
	0,184

(M. BINEAU.)

Eau du Rhin. — L'eau du Rhin, prise à Bâle, contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	0,0015
Sulfate de soude	0,0018
Sulfate de chaux	0,0154
Sulfate de magnésie	0,0039
Carbonate de chaux	0,1279
Carbonate de magnésie	0,0135
Silice	0,0021
Perte	0,0050
	0,1711

(M. PAGENST.)

Eau de l'Escaut. — L'eau de l'Escaut renferme beaucoup plus de matières solides, et surtout de carbonate de chaux, que les eaux dont nous venons de donner la composition; elle contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	0,047
Sulfates de chaux et de magnésie	0,008
Carbonate de chaux	0,233
Silice	0,006
Matières organiques	traces.
	0,294

(M. TORDEUX.)

Eau de la Tamise. — Un échantillon d'eau puisée à Greenwich, d'une densité égale à 1,001, a donné à l'analyse les résultats suivants (sur 1000 parties) :

Sulfate de potasse	0,01953
Sulfate de soude	0,05587
Sulfate de magnésie	0,00780
Chlorure de magnésium	0,01635
Chlorure de calcium	0,02317
Carbonate de chaux	0,20514
Silice	0,01132
Phosphate d'alumine, Fer	traces.
Matière organique	0,05814
	0,39732

Cette eau renferme en outre un peu plus de 0,007 de son volume d'acide carbonique libre (M. Bennedett).

Eau d'un puits du bassin de Londres. — Cette eau possède une réaction alcaline très-prononcée; elle donne, par l'évaporation, un résidu (de 0gr,803 par litre) qui ne contient pas de sels de potasse et qui renferme une petite quantité de phosphates. Voici la composition en centièmes de ce résidu :

Carbonate de soude	20,70
Sulfate de soude	42,94
Chlorure de sodium	22,58
Carbonate de chaux	10,96
Carbonate de magnésie	1,92
Phosphate de chaux	0,34
Phosphate de fer	0,43
Silice	0,79
	100,66

(M. GRAHAM.)

2° EAUX SÉLÉNITEUSES. — Les eaux séléniteuses et les eaux calcaires sont souvent comprises sous la dénomination d'*eaux crues* ou d'*eaux dures;* ces deux espèces d'eau présentent la propriété de former des grumeaux abondants avec l'eau de savon; de plus, elles durcissent les légumes; elles sont, par conséquent, inapplicables au plus grand nombre des usages domestiques : on les emploie cependant comme boisson dans certaines localités. Les propriétés fâcheuses de ces eaux doivent être attribuées à la présence des sels calcaires.

Les eaux *séléniteuses* contiennent la plus grande partie de leur chaux à l'état de sulfate. Telles sont les eaux des puits de Paris, qui sont quelquefois saturées de sulfate de chaux (plâtre). Elles ne se troublent pas par l'ébullition, et forment des précipités abondants avec l'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de baryum.

Les eaux séléniteuses peuvent être rendues, sinon potables, du moins propres à la cuisson des légumes et au savonnage, lorsqu'on y verse une dissolution de carbonate de soude : $CaO,SO^3 + NaO,CO^2 = NaO,SO^3 + CaO,CO^2$. Cette réaction produit du carbonate de chaux insoluble et du sulfate de soude; ce dernier sel, quoique soluble dans l'eau, est sans inconvénient dans la plupart des opérations industrielles.

On peut, à l'aide du savon, rendre l'eau séléniteuse propre au savonnage. Il suffit d'une petite quantité de savon pour précipiter toute la chaux à l'état de margarate, de stéarate et d'oléate de chaux insolubles; ces précipités étant une fois formés, le savon se dissout sans éprouver de décomposition.

Comme exemple d'une eau très-séléniteuse, nous citerons l'analyse suivante de l'eau d'un puits de Paris (eau du puits du poste-caserne n° 6, avenue de la Porte-Maillot). 1000 parties de cette eau renferment :

Carbonate de chaux	0,33
Sulfate de chaux	1,32
Chlorure de magnésium	0,30
Chlorures de sodium et de calcium	0,42
Silice	0,02
Azotate alcalin	0,03
Matières organiques	traces.
Perte	0,01
	2,43

(M. Poggiale.)

3° Eaux calcaires. — Les eaux de cette espèce contiennent du carbonate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Elles bleuissent la dissolution de bois de campêche, se troublent par l'ébullition et par l'exposition à l'air ou sous l'influence de l'eau de chaux. On les rend potables et propres aux usages domestiques :

1° En les faisant bouillir quelques instants et les abandonnant ensuite au repos (l'excès d'acide carbonique qui maintenait le sel calcaire en dissolution se dégage, et il se précipite une poudre blanche qui n'est autre que du carbonate de chaux);

2° En les agitant au contact de l'air, ce qui détermine aussi le dégagement de l'acide carbonique en excès et le dépôt du carbonate de chaux;

3° En les traitant par de l'eau de chaux jusqu'à ce qu'elles ne précipitent plus avec ce réactif. Dans ce cas, le bicarbonate de chaux est transformé en carbonate neutre de chaux, qui est insoluble : $CaO,2CO^2 + CaO = 2(CaO,CO^2)$.

Pour reconnaître la présence du bicarbonate de chaux tenu en dissolution dans les eaux, on peut employer la teinture alcoolique de bois d'Inde. La matière colorante jaune de ce bois passe au violet lorsque l'eau contient la plus faible trace de bicarbonate de chaux. Ce caractère suffit, en général, pour l'essai des eaux potables, dans lesquelles on ne rencontre jamais, ou presque jamais, de bicarbonate de potasse ou de soude. Pourtant, comme ces derniers sels font aussi passer au violet la dissolution de bois d'Inde, et qu'ils pourraient exister accidentellement dans l'eau à essayer, on ajoute à l'eau quelques gouttes de chlorure de calcium, qui ne forme un précipité que dans le cas où l'eau contiendrait du bicarbonate de potasse ou de soude (M. Dupasquier).

Lorsque l'eau chargée de carbonate ou de phosphate de chaux est abandonnée au contact de l'air ou soumise à l'action de la chaleur, ces deux sels se déposent, parce que l'excès d'acide carbonique qui les tenait en dissolution se dégage. La plupart des stalactites et beaucoup de dépôts de carbonate ou de phosphate calcaires sont formés par ce mode de précipitation lente. Les dépôts que laissent certaines eaux dans les tuyaux de conduite ont la même origine.

De grandes quantités d'eau évaporées dans des générateurs et dans des

chaudières à vapeur déposent contre les parois de ces appareils des sels calcaires dont la dureté est une cause de détérioration des chaudières, parce qu'il faut souvent employer le marteau pour les détacher. On obvie à cet inconvénient en introduisant dans l'eau de la râpure de pommes de terre, ou de l'argile, ou bien du chlorhydrate d'ammoniaque ou du carbonate de soude. Ces corps, et principalement le carbonate de soude, dont M. Kuhlmann a proposé l'emploi, empêchent le résidu de l'évaporation de l'eau de s'agréger et permettent de l'enlever facilement.

Dans un grand nombre de cas, on pourrait séparer les sels calcaires et magnésiens des eaux avant de remplir les chaudières, en précipitant ces sels à chaud par une quantité suffisante de carbonate de soude.

Comme exemple d'une eau éminemment calcaire, nous citerons une analyse de l'eau incrustante de Saint-Allyre. Un litre de cette eau contient :

	gr.	gr.
Acide carbonique libre		1,4070
Carbonate de chaux	1,6342	
Carbonate de magnésie	0,3856	
Carbonate de soude	0,4886	
Carbonate de fer	0,1410	
Sulfate de soude	0,2895	
Chlorure de sodium	1,2519	4,6400
Silice	0,3900	
Matière organique non azotée	0,0130	
Phosphate de manganèse, Carbonate de potasse, Crénate et apocrénate de fer	0,0462	
		6,0470

(M. GIRARDIN.)

Nous donnons ici la description d'un procédé facile et rapide d'analyse des eaux de sources et de rivières que nous devons à l'obligeance de MM. Boutron et Boudet, inventeurs de ce procédé.

HYDROTIMÉTRIE. — *Nouvelle méthode pour déterminer les proportions des matières en dissolution dans les eaux de sources et de rivières.* — La méthode que proposent MM. Boutron et Boudet a pour point de départ les observations du docteur Clarke sur l'emploi de la teinture alcoolique du savon pour mesurer la dureté des eaux. Elle est fondée sur la propriété si connue que possède le savon de rendre l'eau pure mousseuse et de ne produire de mousse dans les eaux chargées de sels terreux et particulièrement à bases de chaux et de magnésie, qu'autant que ces sels ont été décomposés et neutralisés par une proportion équivalente de savon et qu'il reste un petit excès de celui-ci dans la liqueur.

La dureté d'une eau étant proportionnelle aux sels terreux qu'elle contient, la quantité de teinture de savon nécessaire pour y produire la mousse peut donner la mesure de sa dureté.

Tel est le principe que le docteur Clarke a établi.

C'est au développement de ce principe que MM. Boutron et Boudet se sont attachés, convaincus qu'il pouvait fournir un procédé facile et rapide pour doser, dans les eaux de sources et de rivières, les principales substances qu'elles contiennent, telles que la chaux et la magnésie et les acides avec lesquels ces bases s'y trouvent le plus ordinairement combinées.

Le fait fondamental sur lequel ils s'appuient est donc la production de la mousse dans l'eau pure par le savon, et l'obstacle que les bases terreuses apportent à cette production en transformant le savon en composés insolubles.

Vient-on, en effet, à verser quelques gouttes d'une teinture alcoolique de savon dans un flacon renfermant, par exemple, 40 centimètres cubes ou 40 grammes d'eau distillée, si l'on agite le mélange, il se forme immédiatement à la surface du liquide une couche de mousse légère et persistante; mais si, au lieu d'eau distillée, on emploie une eau plus ou moins calcaire ou magnésienne, le phénomène de la mousse n'apparaît qu'autant que la chaux ou la magnésie contenues dans cette eau ont été neutralisées par une quantité proportionnelle de savon, et que l'on a ajouté un léger excès de celui-ci qui, ne rencontrant plus de chaux ni de magnésie, manifeste ses propriétés, comme s'il se trouvait en dissolution dans l'eau pure.

La proportion de savon exigée par 40 centimètres cubes d'une eau quelconque pour produire une mousse persistante donne donc la mesure de la quantité de sels calcaires ou magnésiens contenus dans cette eau, et, comme pour la plupart des eaux de sources et de rivières, la chaux et la magnésie sont les principales matières qui, combinées avec différents acides, influent réellement sur leur qualité, il est évident qu'en déterminant la proportion qu'elles renferment de ces bases, on détermine la valeur de ces eaux relativement au plus grand nombre de leurs usages.

La formation de la mousse à la surface de l'eau est d'ailleurs un phénomène si saillant, la proportion de savon reconnue nécessaire pour la produire (1 décigramme par litre pour l'eau pure) est si faible, et le moment où une eau calcaire ou magnésienne cesse de neutraliser le savon et devient mousseuse par l'agitation, est si facile à saisir qu'une dissolution alcoolique de savon peut être considérée comme un réactif extrêmement sensible pour déceler et doser les sels calcaires et magnésiens, dans des liquides très-étendus, tels que les eaux de sources et de rivières. Le mérite essentiel de ce réactif résulte, il faut le remarquer, de cette circonstance, qu'il indique immédiatement lui-même par un phénomène très-saillant, celui de la mousse, la limite de l'action que les bases terreuses exercent sur lui.

Les auteurs emploient le savon à l'état de dissolution alcoolique, et pour éviter les inconvénients qui résulteraient de la composition variable

des savons du commerce, ils titrent leur liqueur d'épreuve, au moyen d'une dissolution de chlorure de calcium fondu, contenant $\frac{1}{4000}$ de son poids, soit $0^{gr},25$ de ce sel par litre d'eau distillée, ou $0^{gr},59$ d'azotate de baryte (1).

Emploi de l'hydrotimètre pour déterminer la composition des eaux de sources et de rivières.

Les essais hydrotimétriques s'exécutent au moyen d'un flacon jaugé à 10, 20, 30 et 40 centimètres cubes (*fig.* 113) et de la burette graduée désignée sous le nom d'*hydrotimètre* (*fig.* 114).

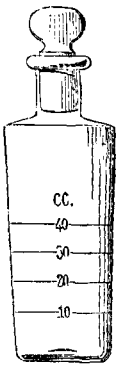


Fig. 113.

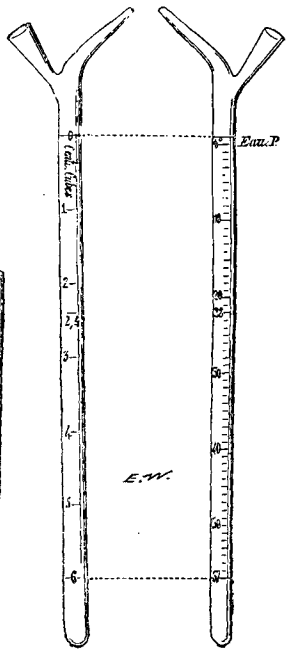


Fig. 114.

Chaque essai exige 40 centimètres cubes ou 40 grammes d'eau que l'on mesure dans le flacon d'essai lui-même.

L'hydrotimètre est gradué de telle manière que le trait circulaire marqué au sommet de l'instrument est la limite que la liqueur y doit atteindre pour qu'il soit chargé.

La division comprise entre ce trait circulaire et 0°, représente la proportion de liqueur nécessaire pour produire le phénomène de la mousse avec l'eau distillée pure.

Les degrés à partir de 0 sont les *degrés hydrotimétriques*.

La composition de la liqueur a été calculée de manière que chaque degré représente $0^{gr},1$ de savon neutralisé par 1 litre de l'eau soumise à l'expérience, et correspond soit à 0,0114 de chlorure de calcium, soit à $0^{gr},01$ de carbonate de chaux pour la même quantité d'eau.

Le degré hydrotimétrique d'une eau indique donc immédiatement la proportion de savon qu'elle neutralise par litre, et la mesure de sa pureté.

Le nécessaire hydrotimétrique se compose :

1° D'un hydrotimètre ou burette graduée ;

(1) Voir pour le moyen de préparer la liqueur d'épreuve le mémoire de MM. Boutron et Boudet, intitulé : HYDROTIMÉTRIE ; *nouvelle méthode pour déterminer la proportion des matières en dissolution dans les eaux de sources et de rivières.*

2° D'un flacon d'essai de 60 centimètres cubes de capacité et jaugé à 10, 20, 30 et 40 centimètres cubes par des traits circulaires;

3° D'un flacon de liqueur savonneuse hydrotimétrique;

4° D'un flacon d'eau distillée.

Cela suffit pour la plupart des essais, mais si, en suivant les procédés indiqués par MM. Boutron et Boudet dans leur mémoire, on veut pousser l'analyse plus loin et déterminer l'acide carbonique, les sels de chaux et de magnésie et la proportion d'acide sulfurique à l'état de sulfates contenus dans les eaux, il faut que le nécessaire renferme de plus :

5° Un flacon d'une dissolution d'oxalate d'ammoniaque au soixantième;

6° Un flacon d'azotate de baryte titré à 20° pour 1 centimètre cube;

7° Une pipette divisée en dixièmes de centimètre cube;

8° Un ballon jaugé par un trait circulaire marqué à la base du col;

9° Une lampe à alcool avec un support;

10° Un entonnoir de verre;

11° Un tube agitateur;

12° Enfin, un thermomètre pour déterminer la température de l'eau.

Détermination du degré hydrotimétrique des eaux.

Lorsqu'on veut essayer une eau quelconque, on en mesure dans le flacon d'essai 40 centimètres cubes, et on y ajoute peu à peu la liqueur hydrotimétrique, en essayant de temps en temps si elle produit par l'agitation une mousse légère et persistante (1). Le degré qu'on lit sur l'hydrotimètre, quand on a obtenu cette mousse, est le degré hydrotimétrique de l'eau examinée (2).

Ce degré indique :

1° Le nombre de décigrammes de savon que cette eau neutralise par litre;

2° La mesure de sa pureté, ou la place qu'elle occupe dans l'échelle hydrotimétrique.

Soit 20° le degré observé, il en résulte que 1 litre de l'eau essayée neutralise 20 décigrammes ou 2 grammes de savon, et que cette eau porte pour numéro d'ordre 20° dans l'échelle hydrotimétrique.

(1) La mousse doit former à la surface de l'eau une couche régulière de plus d'un demi-centimètre d'épaisseur, et se maintenir au moins dix minutes sans s'affaisser.

(2) Si l'eau soumise à l'expérience donne naissance à des grumeaux, lorsqu'on la mélange avec la liqueur hydrotimétrique, ou si son degré dépasse 25 à 30°, on doit en conclure que cette eau est trop chargée de sels de chaux et de magnésie pour qu'on puisse l'essayer telle qu'elle est, et qu'il est nécessaire de la mélanger avec de l'eau distillée de manière à la ramener à un degré hydrotimétrique inférieur à 30 degrés. On y ajoute donc 1, 2 ou 3 fois, etc., son volume d'eau distillée, suivant qu'elle est plus ou moins impure, et cette addition se fait facilement à l'aide du flacon d'essai qui est jaugé de 10 en 10 centimètres cubes jusqu'à 40. Lorsque le mélange a été fait en proportions convenables, on peut opérer avec assurance; mais on doit avoir soin de compter le double, le triple ou le quadruple du degré observé suivant que l'on a ajouté 1, 2 ou 3 volumes d'eau distillée.

Si l'on jette un coup d'œil sur le tableau ci-dessous, on peut se faire immédiatement une idée de la valeur de cette eau, en comparant son degré à celui des eaux qui y sont classées.

Échelle hydrotimétrique des Eaux de sources et de rivières.

DÉSIGNATION DES EAUX.	ORIGINE.	DATES.	DEGRÉS hydrotimétriques.
Eau distillée	»	»	0°
— de neige	Recueillie à Paris	déc. 1854.	2°,5
— de pluie	— à Paris	déc. 1854.	3°,5
— de l'Allier	— à Moulins	5 mars 1855.	3°,5
— de la Dordogne	— à Libourne, près le pont du chemin de fer	26 mars 1855.	4°,5
— de la Garonne	— à Toulouse	9 mai 1855.	5°,0
— de la Loire	— à Tours	5 mars 1855.	5°,5
— *Idem*	— à Nantes	*Idem.*	5°,5
— du puits de Grenelle	»	16 févr. 1855.	9°,0
— de la Soude	»	25 déc. 1854.	13°,50
— de la Somme-Soude	»	*Idem.*	13°,50
— de la Somme (dép. de la Marne)	»	*Idem.*	14°,0
— du Rhône	»	17 avril 1855.	15°,0
— de la Saône	— à	*Idem.*	15°,0
— de l'Yonne	— à 1,000 mètres en aval de l'embouchure de l'Armançon	*Idem.*	15°
— de la Seine	— au pont d'Ivry	15 déc. 1854.	15°
— *Idem*	— *Idem*	16 févr. 1855.	17°
— *Idem*	— à Chaillot	*Idem.*	23°
— de la Marne	— à Charenton	13 févr. 1855.	19°
— *Idem*	— *Idem*	23 févr. 1855.	23°
— de l'Oise	— à Pontoise	5 avril 1855.	21°
— de l'Escaut	— à Valenciennes	5 avril 1855.	24°,5
— du canal de l'Ourcq	»	23 févr. 1855.	30°
— d'Arcueil	»	*Idem.*	28°,0
— des Prés Saint-Gervais	»	*Idem.*	72°,0
— de Belleville	»	*Idem.*	128°,0

On voit par ce qui précède qu'avant d'obtenir dans une eau quelconque le phénomène de la mousse qui ne se manifeste qu'après la neutralisation des sels de chaux et de magnésie, il faut d'abord dépenser en pure perte pour 1 mètre cube ou 1000 litres, une proportion de savon qui équivaut pour l'eau du puits de Grenelle à 9 hectogrammes; pour celle de la Seine à $1^k,5$ hectogr., ou $2^k,3$, suivant l'endroit où elle aura été puisée; pour l'eau de l'Ourcq à 3 kilogr.; et qu'enfin 1 mètre cube d'eau de Belleville absorberait, avant de pouvoir servir au blanchissage, l'énorme quantité de $12^k,8$ de savon.

Ce que nous venons d'exposer suffit dans le plus grand nombre de cas pour reconnaître si une eau est plus ou moins pure et plus ou moins applicable à certains usages; aussi l'hydrotimètre est-il devenu, depuis deux ou trois ans, d'un emploi presque général. On conçoit en effet le parti que l'hydrologie, l'hygiène, l'agriculture et les arts industriels peuvent tirer d'un procédé simple et rapide fondé sur l'emploi d'un réactif

unique, d'une sensibilité extrême, qui sert de commune mesure dans toutes les opérations, et qui, s'appliquant aux eaux elles-mêmes dans toute leur intégrité, fournit pour leur comparaison des éléments plus sûrs que toute autre méthode qui implique l'évaporation préalable, des manipulations variées, des réactifs nombreux, et qui peut donner lieu à des chances d'erreur qui sont la conséquence inévitable d'opérations aussi compliquées.

4° Eaux minérales. — Comme nous l'avons dit précédemment, nous comprenons sous ce titre les eaux des mers, des lacs salés, des sources salées, etc., et les *eaux minérales proprement dites.*

Eaux de mers.

La température des eaux de l'Océan atteint un maximum de 26 ou 27° dans les régions équatoriales ; à mesure que l'on se rapproche de l'un ou de l'autre pôle, cette température diminue assez régulièrement, malgré les mouvements des marées et les nombreux courants et contre-courants qui ramènent les eaux de l'équateur aux pôles, et réciproquement. L'eau de mer est d'autant plus froide qu'on la puise à une profondeur plus considérable : ainsi, dans les mers équatoriales, tandis que les couches superficielles sont à 26 ou 27°, les couches de la profondeur de 3000 ou de 4000 mètres sont à une température voisine de + 2°.

Dans le voisinage du Spitzberg, pendant le mois de juillet 1838, la température de la surface de la mer se maintint entre + 1°,45 et + 6°,05, tandis que celle du fond resta entre 0°,2 et + 2° (M. Martins).

La densité de l'eau de mer présente des variations assez sensibles. La densité de l'eau de la Méditerranée est la plus considérable (1,02930) ; celle de la mer Glaciale est la plus faible (1,00057) ; les autres mers donnent des nombres intermédiaires entre les deux précédents (M. Marcet).

Les eaux des différentes mers extérieures donnent, par l'évaporation à sec, un résidu dont le poids varie entre 0,03218 et 0,03669 du poids de l'eau (M. Darondeau). L'eau de la Méditerranée laisse un résidu qui est représenté par 0,037177 ; cette mer est donc la plus riche en matières solides.

La plus grande partie de l'eau pure qui est enlevée chaque jour à l'Océan par l'évaporation, n'y retourne qu'après avoir traversé une certaine étendue de terres et s'être chargée de tous les corps qu'elle a pu dissoudre ; on conçoit donc que la proportion des matières solides en dissolution dans l'eau de mer doive augmenter au bout d'un certain temps. Une certaine quantité des sels de chaux que contient l'eau de mer est enlevée par les mollusques et les zoophytes ou par les végétaux ; mais les sels alcalins ne sont assimilés qu'en très-petite quantité par les animaux et les végétaux, de sorte qu'en dernier résultat la proportion de ces sels doit augmenter notablement au bout d'un très-grand nombre d'années.

Le chlorure de sodium constitue à lui seul les trois quarts du poids du

résidu de l'évaporation de l'eau de mer, qui contient, en outre, des chlorures de potassium et de magnésium, du sulfate et du carbonate de chaux (et même de faibles quantités de silice et de phosphate de chaux), du sulfate de potasse, du sulfate de magnésie et des bromures et iodures en quantité très-faible. De plus, on doit évidemment trouver dans l'eau de mer des traces de toutes les matières susceptibles d'être entraînées par les eaux qui viennent s'y rendre : ainsi, on a constaté dans l'eau de l'océan Atlantique des traces de différents métaux, tels que le plomb, le cuivre et l'argent (MM. Malaguti, Durocher et Sarzeau). Certains végétaux marins, les varechs, par exemple, semblent s'assimiler de préférence les bromures et les iodures que les eaux de mer tiennent en dissolution; ces composés paraissent exister dans les cendres de ces végétaux en proportion beaucoup plus forte que dans le résidu de l'évaporation de l'eau de mer.

Le chlorure de sodium formant la plus grande partie des matières salines contenues dans l'eau de mer, on peut étudier les variations que subit la *salure* de cette eau en dosant le chlore qu'elle contient à l'état de chlorure au moyen d'une dissolution titrée d'azotate d'argent. Un grand nombre de dosages faits par cette méthode ont conduit aux résultats suivants :

La salure augmente notablement avec la profondeur.

A l'embouchure des grands fleuves, de la Tamise, par exemple, la salure diminue.

L'eau puisée à plusieurs lieues des côtes, pendant le flux et le reflux, présente la même composition ; mais à une petite distance des côtes, la salure de l'eau de mer augmente notablement pendant la marée montante. On peut expliquer ce résultat en remarquant que le mélange de l'eau salée avec l'eau douce, que fournissent les sources si nombreuses sur les bords de la mer, se fait beaucoup plus complétement lorsque la la mer est haute que lorsqu'elle est basse (J. Reiset et Pelouze).

La salure de l'eau de mer diminue d'une manière appréciable dans le voisinage des côtes, même lorsque ces côtes appartiennent à de très-petites îles.

Lorsque l'eau de mer séjourne près des côtes, sur un fond de marne argileuse, elle devient plus riche en chaux et plus pauvre en magnésie; une partie de la magnésie contenue dans l'eau de mer paraît remplacer la chaux qui existe à l'état de carbonate dans les marnes et qui se dissout en partie dans l'eau de mer (M. Forchhammer).

Les eaux douces dissolvent de 1/20 à 1/30 de leur volume d'un mélange d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique, qui contient environ 32 pour 100 d'oxygène et au plus 4 pour 100 d'acide carbonique ; mais les eaux de mer renferment de 1/30 à 1/45 de leur volume d'un mélange dans lequel la proportion d'acide carbonique s'élève à 9 ou 10 pour 100 et celle de l'oxygène à 33 pour 100. Ces nombres représentent la composition moyenne des gaz dissous dans l'eau de mer puisée par

un temps sombre et loin des influences de la végétation. Après une série de beaux jours, et surtout dans le voisinage d'une végétation marine abondante, la proportion d'oxygène peut augmenter jusqu'à 39 pour 100; l'acide carbonique suit une marche inverse. La proportion d'oxygène est toujours un peu plus forte, et celle de l'acide carbonique un peu plus faible pendant le jour que pendant la nuit (M. Lewy ; M. Morren).

La distillation de l'eau de mer, en vue de la rendre potable, fixa l'attention d'un physicien Anglais, Hauton, en 1670 (*Trans. phil.*) ; en 1717, Gautier, médecin de Nantes, décrivit un appareil distillatoire qu'on ne put employer à bord des navires, en raison des mouvements de roulis et de tangage, projetant l'eau de la cucurbite dans le serpentin. Poissonnier imagina, en 1772, un alambic qui évitait ces inconvénients ; le problème a été résolu par Clément et Freycinet ; mais, bien qu'en se servant de leurs appareils, il ne fallût embarquer que 1000 kilogr. de houille pour obtenir 6000 litres d'eau distillée, la solution n'était pas encore assez économique ; elle l'est devenue depuis que MM. Peyre et Rocher ont construit un appareil dans lequel non-seulement la combustion de la houille produit autant d'effet, mais où la chaleur cédée par la condensation de la vapeur, s'applique très-simplement à la coction des aliments : en sorte qu'il suffit du combustible nécessaire à la cuisine de l'équipage pour produire l'eau douce durant les voyages de long cours ; on économise même ainsi la place, toujours précieuse dans les navires, qu'occupent ordinairement les caisses en tôle dans lesquelles on embarque l'eau potable. Les premières et les dernières parties du produit distillé de l'eau de mer doivent être recueillies à part ; elles servent directement aux savonnages et lavages divers, utiles à l'équipage. Le produit intermédiaire plus pur est réservé pour la boisson. On le rend plus propre à cet usage en l'aérant par le battage à l'aide d'un moulinet tournant dans un cylindre où l'air se renouvelle : l'eau peut alors absorber de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique dans la proportion que présentent les eaux de rivières. On améliorerait sans doute encore la saveur et la qualité de ces eaux distillées potables, en y ajoutant, après l'aérage, pour 1000 litres, 1 litre d'eau chargée de carbonate de chaux rendu soluble par un excès d'acide carbonique (M. Payen).

Un appareil récemment proposé par M. Normandy permet d'obtenir immédiatement de l'eau aérée : la vapeur, avant de se condenser, se mêle avec de l'air qui circule d'une manière continue dans l'intérieur de l'appareil.

Voici la composition des eaux des principales mers.

Mer du Nord. — Les analyses qu'on a faites successivement de l'eau de la mer du Nord, puisée à différents endroits, prouvent que la composition de cette eau est sensiblement constante. L'eau prise dans le voisinage de Helgoland avait une densité de 1,0234 à + 15° ; 1000 parties de cette eau contenaient :

Chlorure de sodium	23,58
Chlorure de potassium	1,01
Chlorure de magnésium	2,77
Sulfate de magnésie	1,99
Sulfate de chaux	1,11
	30,46

(M. Backs.)

De plus, on a signalé dans cette eau la présence d'une petite quantité de silice, de brôme et de matières organiques (MM. Muller et Duménil).

Manche. — L'eau de cette mer contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	27,05948
Chlorure de potassium	0,76552
Chlorure de magnésium	3,66658
Sulfate de magnésie	2,29578
Sulfate de chaux	1,40662
Carbonate de chaux	0,03301
Bromure de magnésium	0,02929
	35,25628

(M. Schweitzer.)

Océan Atlantique. — Il résulte d'un grand nombre d'expériences faites sur des échantillons d'eau pris à des latitudes très-diverses que la densité moyenne de l'eau de l'Atlantique est égale à 1,0286, et que 1000 parties de cette eau laissent un résidu salin représenté par 36,3 (Gay-Lussac). La composition de ce résidu est la suivante :

Chlorure de sodium	25,18
Chlorure de magnésium	2,94
Sulfate de magnésie	1,75
Sulfate de soude	0,27
Sulfate de chaux	1,00
	31,14

(J. Murray.)

Des expériences récentes ont appris que la proportion de l'acide sulfurique contenu dans l'eau de l'océan Atlantique varie entre 0, 002289 et 0,002436 ; la chaux, entre 0,00595 et 0,00598 ; la magnésie, entre 0,002116 et 0,002209 ; la proportion du chlore ne varie, comme celle de la chaux, que dans les cent-millièmes (M. Forchhammer).

Méditerranée. — Plusieurs expériences faites sur de l'eau puisé à 4 kilomètres du port de Cette ont donné pour la densité de cette eau le nombre 1,0258 à + 21°. Cette densité correspond à 3°,5 de l'aréomètre de Baumé. 1000 parties de l'eau de la Méditerranée contiennent :

Chlorure de sodium	29,424
Chlorure de potassium	0,505
Chlorure de magnésium	3,219
Sulfate de magnésie	2,477
Chlorure de calcium	6,080
Sulfate de chaux	1,357
Carbonate de chaux	0,114
Bromure de sodium	0,556
Peroxyde de fer	0,003
	43,735

(M. USIGLIO.)

Les documents analytiques relatifs à l'eau de la Méditerranée ont beaucoup d'importance, à cause des grandes exploitations industrielles dont elle est l'objet dans le midi de la France. Nous reviendrons sur ce sujet à l'article *Chlorure de sodium*.

L'eau de la Méditerranée contient un peu plus de chaux que l'eau de l'océan Atlantique (0,00640 à 0,00676). A mesure qu'on se rapproche de la mer Noire, elle contient de moins en moins de magnésie : ainsi la proportion de magnésie est, à Gibraltar, 0,002133 ; à Malte, 0,002074; à Corfou, 0,001826.

Mer Noire, mer d'Azow, mer Caspienne. — Nous donnons dans le tableau suivant la densité et la composition (sur 1000 parties) des eaux de ces trois mers :

	MER NOIRE (densité = 1,01365).	MER D'AZOW (densité = 1,00970).	MER CASPIENNE (densité = 1,00539).
Chlorure de sodium	14,0195	9,6583	3,6731
Chlorure de potassium	0,1892	0,1279	0,0761
Chlorure de magnésium	1,3045	0,8870	0,6324
Sulfate de magnésie	1,4700	0,7642	1,2389
Sulfate de chaux	0,1047	0,2879	0,4903
Bicarbonate de magnésie	0,2086	0,1286	0,0129
Bicarbonate de chaux	0,3646	0,0221	0,1705
Bromure de magnésium	0,0052	0,0035	traces.
	17,6663	11,8795	6,2942

(M. GOBEL.)

On voit que la *salure* de ces trois mers est beaucoup moins considérable que celle des mers précédemment citées. Une autre analyse de l'eau de la mer Caspienne avait donné un nombre encore plus faible pour le poids des sels contenus dans cette eau ; mais l'échantillon analysé avait été puisé non loin de l'embouchure du Volga et devait contenir de l'eau douce (M. H. Rose).

Mer Morte. — Les eaux de la mer Morte sont d'une limpidité remarquable ; mais elles sont tellement chargées de sels qu'aucun animal ne

peut y vivre. Elles renferment beaucoup de sels de magnésie, ce qui leur donne une amertume insupportable.

La composition de l'eau de la mer Morte varie avec les saisons ; nous donnons ci-dessous les résultats d'une analyse faite sur un échantillon puisé, après la saison des pluies, au mois d'avril 1850, à deux lieues environ de l'embouchure du Jourdain. La densité de cette eau était égale à 1,09916 ; elle contenait sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	110,03
Chlorure de potassium	1,66
Chlorure de magnésium	16,96
Chlorure de calcium	6,80
Sulfates de soude, de magnésie et de chaux anhydres	2,33
Carbonates terreux	9,53
Silice et matière organique	2,00
Bromure, azotate, oxyde de fer	traces.
	149,31

(MM. Boutron et O. Henry.)

Des échantillons de la même eau ont donné à l'analyse des nombres beaucoup plus considérables pour le poids du résidu salin laissé par l'évaporation. Ainsi Klaproth trouva, pour 1000 parties, un résidu de 426 parties ; A. Marcet obtint 245,8 ; Lavoisier, Macquer et Sage, 433,75 ; Gay-Lussac, 262,4 ; le capitaine Lynch, 264,187. Ces résultats s'expliquent facilement en remarquant que la salure de la mer Morte doit nécessairement diminuer après la saison des pluies pendant laquelle elle reçoit une grande quantité d'eau douce du Jourdain et de plusieurs autres cours d'eau.

Les terres situées à l'ouest de la mer Morte renferment environ 16 pour 100 de matières solubles, parmi lesquelles du bromure de magnésium en grande quantité (M. Marchand).

Eau des lacs salés du plateau de l'Araxe. — Ces eaux contiennent plus de 6 pour 100 d'un mélange de sulfate de soude, de carbonate de soude, du chlorure de sodium en proportions variables, et de plus des traces de différents sels. Un de ces lacs, dont l'eau est colorée en rouge, a donné à l'analyse les résultats suivants (pour 100 parties de résidu évaporé à sec) :

Sulfate de soude	18,18
Carbonate de soude	12,08
Chlorure de sodium	69,73
Magnésie et manganèse	traces.

Les bords du lac sont revêtus d'une croûte saline qui présente la composition suivante :

Sulfate de soude	77,44
Carbonate de soude	18,42
Chlorure de sodium	1,92
Eau	1,18
Magnésie et manganèse	traces.

On trouve dans le voisinage de ce lac plusieurs étangs dont l'eau jaunâtre contient 34,70 pour 100 du mélange suivant :

Sulfate de soude	15,55
Carbonate de soude	68,90
Chlorure de sodium	15,50

(M. ABICH.)

Eau du lac de Van. — Cette eau contient un peu plus de 2 pour 100 d'un mélange salin qu'on en retire par l'évaporation spontanée et que l'on vend sous le nom de *natron*. 100 parties de ce mélange renferment :

Chlorure de sodium	29,120
Sulfate de potasse	2,845
Sulfate de soude	17,630
Carbonate de soude	40,205
Carbonate de magnésie	1,135
Argile	0,150
Eau	8,915
	100,000

(M. DE CHANCOURTOIS.)

Eau de la source salée de Ciechocinek (Pologne). — Cette eau, dont on retire du sel, présente la composition suivante (sur 1000 parties) :

Chlorure de sodium	37,63593
Chlorure de calcium	3,90510
Chlorure de magnésium	2,12692
Bromure de magnésium	0,04460
Sulfate de soude	0,50195
Sulfate de potasse	0,14600
Carbonate de soude	0,41366
Oxyde de fer	0,01250
Acide crénique, silice, matières organiques.	traces.
	44,78666

(M. STIEREN.)

Eau salée envoyée de la Chine. — Cette eau provient d'un puits foré qui sert à l'extraction du sel ; elle offre ceci de remarquable qu'elle ne contient aucune trace de sulfate. Elle renferme sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	160
Chlorure de calcium	39
Chlorure de magnésium	13
Chlorhydrate d'ammoniaque	traces.
Matières organiques	traces.
	212

(M. BOUSSINGAULT.)

Eaux minérales proprement dites.

On observe en général une *stabilité* remarquable dans la température et la composition chimique des eaux minérales. Cependant on a constaté une élévation de plusieurs degrés dans la température de plusieurs sources des Cordillères, après un tremblement de terre qui se fit sentir à Vénézuela, en 1812 (M. Boussingault); ce qui paraît prouver que les sources des terrains volcaniques doivent leur température élevée aux mêmes causes qui produisent les éruptions volcaniques et les tremblements de terre. De plus, on a constaté des variations notables dans la composition de certaines eaux (l'eau de Balaruc, par exemple) et surtout dans la proportion des gaz qu'elles tiennent en dissolution.

Les sources minérales d'une même région géographique se ressemblent généralement par leur composition : ainsi les eaux minérales des Pyrénées sont sulfureuses; celles du Puy-de-Dôme sont ferrugineuses et chargées d'acide carbonique, etc. Cependant on peut citer un certain nombre de localités dans lesquelles des sources voisines diffèrent complétement dans leurs propriétés : ainsi, parmi les nombreuses sources minérales de Bagnères-de-Bigorre, il n'y en a qu'une qui soit sulfureuse; à Luxeuil, on trouve une eau thermale presque pure à côté de sources ferrugineuses chargées d'acide carbonique.

On peut expliquer ces phénomènes en remarquant que les eaux minérales d'une même région sortent souvent de terrains très-différents. On a même établi une classification des eaux minérales fondée sur la nature des terrains qui leur donnent naissance. Les eaux minérales seraient ainsi réparties en cinq groupes :

1° *Eaux minérales des terrains primitifs.* — Ces eaux, ordinairement thermales, contiennent de l'acide carbonique, de l'acide sulfhydrique, de la silice, des sulfures alcalins, des sels de soude et surtout du carbonate; peu de sels de chaux et de fer. (Eaux des Pyrénées, eau de Cransac, de Chaudes-Aigues, etc.)

2° *Eaux minérales des terrains de sédiment inférieurs.* — La composition de ces eaux se rapproche de celle des précédentes; mais leur température est moins élevée; elles contiennent beaucoup de sels de soude; le carbonate de soude y est rare, de même que la silice; elles renferment presque toujours du sulfate de chaux. (Eaux de Plombières, de Luxeuil, de Bagnères-de-Bigorre, etc.)

3° *Eaux minérales des terrains de sédiment supérieurs.* — Ces eaux sont froides; elles ne renferment que peu ou point d'acide carbonique; les sels qui dominent dans ces eaux sont les sulfates de chaux, de magnésie, de fer, les carbonates de chaux et de fer. (Eaux de Forges, d'Enghien, d'Epsom, etc.)

4° *Eaux minérales des terrains de transition.* — On trouve réunies dans ces eaux les matières que contiennent les eaux des trois groupes précé-

dents, c'est-à-dire les acides carbonique et sulfhydrique et les différents sels que nous avons cités. (Eaux de Bath, de Spa, de Bourbon-l'Archambault, de Vichy, etc.)

5° *Eaux minérales des terrains de trachytes anciens et des terrains volcaniques modernes.* — La composition de ces eaux se rapproche beaucoup de celle des eaux des terrains primitifs. [Eaux du mont Dor, de Saint-Allyre (terrains trachytiques); eaux de l'Islande, de Java, etc. (terrains volcaniques modernes).] (Alex. Brongniart.)

La question de la formation des eaux minérales est encore très-obscure; on sait cependant qu'en outre de l'action dissolvante que l'eau exerce sur certains minéraux, comme le sel gemme, le gypse, etc., elle peut décomposer lentement les roches granitiques en dissolvant de la silice et de la potasse; elle peut se charger de sulfate de fer en traversant des terrains pyriteux et perméables à l'air; l'eau qui contient du bicarbonate de soude en dissolution et qui se trouve en contact avec du sulfate de chaux dépose du carbonate de chaux et retient du sulfate de soude, etc.

Les eaux minérales forment souvent d'immenses dépôts de carbonate de chaux, de peroxyde de fer hydraté, de silice, etc. C'est à cette cause que l'on doit rapporter les formations calcaires sur lesquelles sont bâties les villes de Carlsbad et de Vichy; mais les sources qui ont produit des dépôts aussi puissants paraissent avoir été plus abondantes qu'elles ne le sont aujourd'hui. Les dépôts qui se forment le plus fréquemment sont dus à des eaux qui tiennent en dissolution des carbonates de chaux et de fer à la faveur d'un excès d'acide carbonique; ce gaz se dégage au contact de l'air et les sels insolubles se déposent. L'exemple le plus célèbre qu'on puisse citer dans ce genre est la fontaine de Saint-Allyre, à Clermont, dont les eaux ont formé un pont sur une petite rivière, et même une partie du sol sur lequel repose la ville.

L'étude des gisements des minéraux de la famille des zéolithes a conduit à admettre que ces silicates hydratés ont été produits par voie aqueuse. Cette hypothèse se trouve confirmée par la découverte des minéraux récemment faite à Plombières, dans une nappe de béton que les Romains avaient établie près des points d'émergence des sources (M. Daubrée). Sous l'influence de l'eau minérale qui afflue continuellement avec une température de 50 à 60°, la chaux et les briques elles-mêmes ont été en partie transformées, et des combinaisons nouvelles ont cristallisé de toutes parts dans les cavités. Parmi les produits de cette modification, les plus fréquents sont des silicates de la famille des zéolithes, et, en particulier, la *chabasie* (silicate de chaux et d'alumine hydraté) et l'*apophyllite* (silicate de potasse et de chaux hydraté). La chabasie est toujours renfermée dans la brique, tandis qu'on a rencontré l'apophyllite exclusivement dans la chaux. La localisation différente de ces deux espèces, qui est tout à fait d'accord avec la composition de chacune d'elles, montre que leurs éléments n'ont pas été en totalité amenés par l'eau; ils ont

été, en partie fournis par les masses solides imbibées. Ainsi une même dissolution, en réagissant sur des masses de différentes natures, développe dans chacune des combinaisons spéciales. Ces faits interessants, que l'on doit à M. Daubrée, peuvent servir à expliquer bien des phénomènes géologiques.

ANALYSE DES EAUX MINÉRALES.

L'analyse complète des eaux minérales comprend : 1° la détermination des gaz spontanément émis par les sources minérales; 2° la détermination de l'ensemble des matières fixes ; 3° la séparation et le dosage de chacun des principes tenus en dissolution. Parmi ces opérations, il en est qui ne peuvent s'effectuer qu'à la source même ; d'autres s'y préparent, et sont ensuite terminées dans le laboratoire.

1° *Détermination des gaz spontanément émis par les sources minérales.*

Les gaz émis par les eaux minérales peuvent être au nombre de quatre, savoir, l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'oxygène et l'azote. Il est assez rare de les trouver tous à la fois dans la même source ; en général, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré s'excluent réciproquement. La détermination exacte de chacun de ces gaz nécessite l'emploi

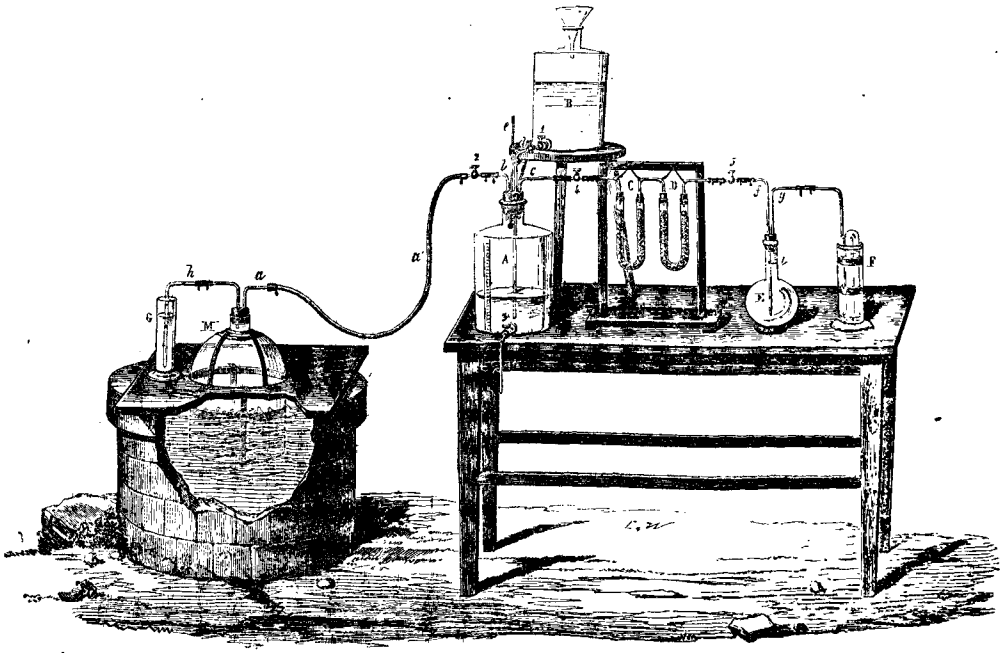


Fig. 115.

d'un procédé qui permette d'opérer sur un volume très-considérable, et rigoureusement mesuré, du mélange gazeux émis par la source. Ces

conditions sont satisfaites au moyen de l'appareil suivant, employé par M. Bouquet dans ses recherches sur les eaux de Vichy.

Cet appareil (*fig.* 115) se compose d'une grande cloche M, d'environ 20 litres de capacité, solidement fixée par des brides de fer sur un panneau en bois de chêne. La tubulure qui se trouve à la partie supérieure de cette cloche est fermée par un bouchon de liége que traversent deux tubes de verre; l'un de ces tubes, *h*, se rend dans l'éprouvette G, l'autre, *a*, établit la communication avec un flacon aspirateur A, qui sert de gazomètre. Ce flacon, gradué dans toute sa hauteur, a une capacité de 15 à 18 litres; sa tubulure inférieure est fermée par un bouchon muni d'un robinet 3; sa tubulure supérieure porte un bouchon percé de quatre trous, dont l'un est destiné à recevoir un thermomètre *e*, et les autres à établir la communication avec le reste de l'appareil. Le tube *b* se relie, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec la cloche M; le tube *d* communique avec un grand flacon à robinet B; enfin le tube *c* rattache le gazomètre à deux tubes dessiccateurs C, D, remplis, le premier, de ponce sulfurique, et le second de fragments de chlorure de calcium.

A l'appareil dessiccateur fait suite un ballon E de 2 litres de capacité, rempli jusqu'en *i* d'ammoniaque pure concentrée. Deux tubes, *f* et *g*, traversent le bouchon qui ferme le ballon; le premier plonge jusqu'à une petite distance du fond, le second est destiné à conduire dans une cloche de Gay-Lussac F, les gaz qui ne sont pas absorbés par la liqueur alcaline. Enfin les robinets 1, 2, 4, 5, servent à établir ou à intercepter la communication entre les diverses pièces de l'appareil.

Pour le faire fonctionner, on dispose la cloche M sur la source de manière qu'elle soit en partie plongée dans l'eau. L'éprouvette G ne contenant pas d'eau et le tube *a'* n'étant pas relié au gazomètre, on laisse le gaz se dégager librement pendant une heure environ afin d'expulser tout l'air, puis on ferme le robinet 2, et l'on remplit d'eau l'éprouvette G. La pression qui s'établit ainsi dans l'intérieur de la cloche force bientôt le gaz à se dégager par le tube *h*. On ouvre alors le robinet 2 pour vider la cloche, on la remplit de nouveau, et après avoir répété cinq à six fois cette manœuvre, on peut être assuré que tout l'air est expulsé.

Cela fait, on monte les autres parties de l'appareil, comprises entre le tube *b* et le robinet 5, puis on remplit les flacons A et B avec l'eau minérale elle-même et l'on établit la communication entre la cloche M et le gazomètre A. Il suffit alors d'ouvrir les robinets 2 et 3, les robinets 1 et 4 étant fermés, pour déterminer une aspiration qui appelle dans le flacon A le gaz que renferme la cloche. Quand le gazomètre est rempli de gaz, on ferme les robinets 2 et 3 et l'on ouvre 1 et 4; par là, le gaz est chassé par l'eau du flacon B et s'échappe en traversant l'appareil dessiccateur. Après cette opération, qui a pour but d'expulser tout l'air des tubes en U, on monte le reste de l'appareil, on remplit de nouveau le gazomètre en opérant comme il a été dit, et l'on note la température du gaz et la hauteur du gazomètre.

Pour doser l'acide carbonique du mélange gazeux, on ouvre les robinets 1, 4 et 5 de manière à déterminer, par le tube *f*, un dégagement extrêmement lent. L'ammoniaque concentrée du ballon E retient ainsi tout l'acide carbonique. S'il existe de l'oxygène et de l'azote dans le gaz émis par la source, ils se dégagent par le tube *g* et se rendent dans la cloche F. Lorsque le mélange gazeux contient de l'hydrogène sulfuré, celui-ci est également absorbé par l'ammoniaque, mais sa présence ne nuit en rien au dosage de l'acide carbonique.

Après avoir complétement vidé le gazomètre A, on recommence plusieurs fois la même opération, si l'acide carbonique n'existe qu'en faible quantité dans le mélange gazeux. On verse ensuite le liquide du ballon E dans un flacon contenant un excès d'une solution de chlorure de baryum, on achève de remplir ce flacon avec de l'eau distillée, on le bouche avec soin, puis on le transporte au laboratoire où l'on pèse le carbonate de baryte précipité. Le poids du carbonate de baryte permet de calculer le poids et le volume de l'acide carbonique fourni par le volume du gaz sur lequel on a opéré.

Pour doser l'hydrogène sulfuré, on opère de la même manière en modifiant l'appareil comme le montre la figure 116. Les ballons E, E', étant remplis d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre, on y fait arriver très-lentement le gaz. On obtient ainsi un précipité de sulfure de cuivre dont le poids sert à calculer celui de l'hydrogène sulfuré.

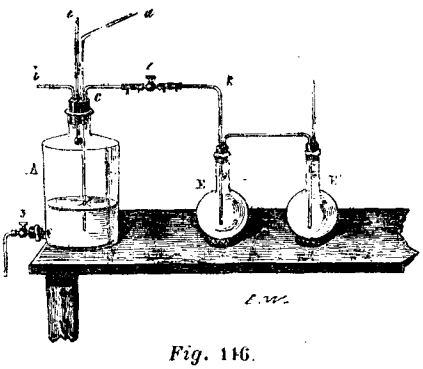


Fig. 116.

2° *Détermination de l'ensemble des matières fixes.*

La détermination du poids du résidu solide laissé par l'évaporation de l'eau est une donnée très-importante. Non-seulement elle permet d'évaluer la quantité de sels contenus dans un volume défini de l'eau sur laquelle on opère, mais elle fournit encore un moyen précieux pour contrôler l'exactitude de l'analyse.

L'évaporation s'effectue, dans une capsule tarée, sur 250 ou 500 centimètres cubes de l'eau selon sa richesse en matières salines. On évite avec soin toute ébullition, afin de ne pas s'exposer à des pertes par projections. Le résidu desséché doit être chauffé à 200° environ ; il ne faudrait pas le soumettre à la chaleur rouge, car on décomposerait certains carbonates et l'on volatiliserait une partie des chlorures. Quand l'eau contient du chlorure de magnésium, ce sel se transforme partiellement pendant l'évaporation en acide chlorhydrique et en magnésie ; on prévient cette cause d'erreur en ajoutant, dans ce cas, un poids déterminé de carbonate de soude fondu, que l'on défalque ensuite du poids du résidu.

3° *Séparation et dosage des principes tenus en dissolution.*

Parmi les nombreux principes que peuvent contenir les eaux minérales, il en est qui prédominent toujours et que l'on rencontre bien plus fréquemment que d'autres, savoir :

La potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer ;

Les acides sulfurique, phosphorique, silicique, carbonique, sulfhydrique et le chlore.

Les substances qui concourent plus rarement et dans une plus faible proportion à la minéralisation des eaux, sont surtout :

La lithine, l'ammoniaque, la strontiane, l'alumine, le manganèse, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, l'acide azotique, l'acide borique, le brôme, l'iode et le fluor.

Indépendamment de ces substances, on trouve aussi dans les eaux minérales deux acides organiques, les acides crénique et apocrénique, ainsi qu'une matière extractive particulière.

Avant de procéder à l'analyse d'une eau minérale, il faut en déterminer la nature par des essais qualitatifs. Tous les principes qui s'y trouvent en proportion notable doivent être séparés et dosés isolément, dans une opération distincte, exécutée pour chacun d'eux sur un nouveau volume d'eau. Quant aux substances qui n'y existent qu'en très-faible quantité, on les recherche et on les détermine, soit sur les résidus d'évaporation de plusieurs litres d'eau, soit sur les sédiments que ces eaux abandonnent spontanément (M. Chancel).

Les procédés à employer pour séparer et doser chacun des principes que l'on rencontre dans les eaux minérales seront décrits successivement dans le cours de cet ouvrage.

Classification. — On a donné plusieurs classifications différentes des eaux minérales ; celle que nous allons d'abord rapporter est extraite de l'*Annuaire des eaux de la France*, pour 1851-1854.

Classification des eaux minérales d'après l'élément chimique prédominant.

CLASSES.	GENRES.	ESPÈCES.	THERMALITÉ.	RÉGIONS DE LA FRANCE où se trouve leur gisement principal.	EXEMPLES.
EAUX — CARBONATÉES.	A base de soude....	.....	Thermales....	Massif central.....	Vichy, St-Alban, Châteauneuf.
			Froide	Massif central.. ...	Vals, Pontgibault, Soultzbach.
	A base terreuse....	Non ferrugineuses..	Toutes froides.....	Toutes les régions, et principalement les plaines du Nord et du Midi, et les massifs du N.-E. et du N.-O.....	Chateldon, Saint-Pardoux, Orezza (Corse), Foncaude.
		Ferrugineuses.			
SULFURÉES et SULFATÉES.	A base de soude....	Sulfurées ou sulfureuses proprem. dites.	Toutes thermales.....	Pyrénées, Alpes et Corse.....	Baréges, Cauterets.
		Sulfatées (sulfureuses dégénérées) Anglada.....	Thermales. .	Pyrénées, Alpes et Corse.....	Saint-Gervais en Savoie.
			Froides.....	Pyrénées, Alpes, plaines du Midi...	Miers, Préchac.
	A base de chaux...	Sulfatées simples.....	Thermales...	Pyrénées, Alpes plaines du Midi...	Bagnère-de-Bigorre, Ste-Marie.
			Froides.....	Les deux régions de plaines, principalement celles du Midi.....	Propiac, Bio (Lot)
		Sulfatées et sulfurées	Thermales...	Pyrénées, plaines du Midi.....	Cambo, Castéra-Verduzan.
			Froides.....	Plaines du Nord....	Enghien.
	A base de magnésie.	Sulfatées.....	Thermales ..	Rares en France...	Saint-Amand, Louesch (Suisse).
			Froides.....	Rares en France...	Sedlitz, Pullna (Bohême).
	A base de fer.....	Sulfatées.....	Toutes froides.....	Rares en France...	Cransac, Passy.
CHLORURÉES.	Toutes à base de soude ..	Simples.....	Thermales... Froides.....	Vosges, Jura et H.-Saône, Alpes, Pyrénées.....	Forbach, Soultz-les-Bains, Balaruc, Availles, Jouhe, Tercis, eau de mer.
		Iodo-bromurées	Thermales... Froides.....		

Nous adopterons dans ce qui va suivre une classification plus simple et dans laquelle on distingue les eaux minérales en *eaux gazeuses, eaux salines, eaux ferrugineuses, eaux sulfureuses.*

Nous allons donner les caractères distinctifs des principales espèces d'eaux minérales, en prenant pour guide l'article que M. Chevreul a publié dans le *Dictionnaire des sciences naturelles.*

I. Eaux gazeuses.— On désigne sous ce nom des eaux qui contiennent de l'acide carbonique en dissolution ; quand elles arrivent au contact de l'air, une grande partie du gaz dissous se dégage en formant des bulles nombreuses. Ces eaux possèdent une saveur aigrelette ; elles rougissent le tournesol. Elles renferment différents sels en proportions assez faibles.

Les eaux gazeuses sont thermales (eaux de Clermont-Ferrand, de la

Bourboule, de Wiesbaden) ou froides (eaux de Bristol, de Seltz, de Saint-Alban, de Saint-Galmier).

Eau de la Bourboule. — Cette eau est thermale (52°); elle contient, par kilogramme, 1$^{lit.}$,237 d'acide carbonique libre, et sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	2,7914
Chlorure de magnésium	0,0328
Chlorure de calcium	0,0179
Bicarbonate de soude	1,3562
Sulfate de soude	1,7766
Silice	0,1121
Alumine	0,0278
Bicarbonate de fer, matière animale, sulfure de sodium	traces.
	6,1148

(M. Lecoq.)

Eau de Saint-Galmier. — 1000 parties de cette eau contiennent :

Bicarbonate de chaux	1,020
Bicarbonate de magnésie	0,420
Bicarbonate de potasse	0,560
Bicarbonate de soude	0,020
Bicarbonate de strontiane	traces.
Sulfate de soude Sulfate de chaux	0,200
Chlorures de sodium, de magnésium, de calcium	0,480
Nitrate alcalin	0,055
Silicate d'alumine	0,134
Fer et matière organique	trace légère.
	2,889

(M. O. Henry.)

Eau de Seltz. — 1000 parties de cette eau contiennent :

Acide carbonique	2,740
Bicarbonate de soude	0,999
Bicarbonate de chaux	0,551
Bicarbonate de magnésie	0,209
Bicarbonate de strontiane	traces.
Bicarbonate de fer	0,030
Chlorure de sodium	2,040
Chlorure de potassium	0,001
Bromure alcalin	traces.
Sulfate de soude anhydre	1,150
Phosphate de soude	0,040
Silice et alumine	0,050
Matières organiques, crénates de chaux et de soude	traces.
	7,810

(M. O. Henry.)

Eau d'Ems. — L'eau de la source nommée *Kraenchen* est thermale

(29°,5); elle contient, par kilogramme, 0lit,606 d'acide carbonique, et sur 1000 parties :

Sulfate de soude	0,01791
Chlorure de sodium	0,92241
Bicarbonate de soude	1,93198
Bicarbonate de magnésie	0,10598
Bicarbonate de chaux	0,22456
Silice	0,04945
Fer	0,00217
	3,34149

(FRESENIUS.)

Eau de Wiesbaden. — La température de la source *Kochbrunnen* est de 68°,75; elle contient 0lit,2005 d'acide carbonique par kilogramme, et sur 1000 parties :

Sulfate de chaux	0,09022
Chlorure de sodium	6,83564
Chlorure de magnésium	0,20391
Chlorure de calcium	0,47099
Carbonate de magnésium	0,01039
Carbonate de chaux	0,41849
Silice	0,06043
Fer	0,00687
Arséniate de chaux	0,00010
	0,09405

(FRESENIUS.)

II. Eaux salines. — On comprend sous ce nom des eaux qui contiennent une forte proportion de différents sels, auxquels elles doivent des propriétés médicinales variables suivant la nature de ces sels. Un grand nombre d'eaux salines sont en même temps gazeuses (eaux de Bourbon-l'Archambault, de Vichy). Les eaux salines ordinaires ou les eaux salines gazeuses peuvent être thermales [eaux de Bourbonne, de Plombières, de Balaruc; eau de Carlsbad (gazeuse)], ou froides [eau d'Epsom (gazeuse), eau de Forges].

Eau de Balaruc. — Cette eau est thermale (50°) et non gazeuse; elle contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	6,802
Chlorure de magnésium	1,074
Sulfate de chaux	0,803
Sulfate de potasse	0,053
Carbonate de chaux	0,270
Carbonate de magnésie	0,030
Silicate de soude	0,013
Bromure de sodium	0,003
Bromure de magnésium	0,032
Oxyde de fer	traces.
	9,080

(MM. MARCEL DE SERRES et FIGUIER.)

Eau de Plombières. — Cette eau est thermale (15 à 64°) et non gazeuse. L'eau de la source du Crucifix contient sur 1000 parties :

Bicarbonate de chaux	0,018
Bicarbonate de soude	0,188
Bicarbonate de fer	0,007
Sulfate de soude	0,016
Chlorure de sodium	0,015
Silice	0,056
Alumine et phosphates	0,008
Matière organique	0,029
	0,337

(M. O. HENRY.)

On voit que cette eau, de même que l'eau de Forges, ne renferme qu'une faible quantité de matières solides.

Eaux de Bagnères-de-Bigorre. — On trouve à Bagnères-de-Bigorre une trentaine de sources dont la température varie de 23 à 48°. Les eaux de ces sources sont limpides; elles possèdent une saveur légèrement astringente : quelques-unes exhalent l'odeur de l'acide sulfhydrique et contiennent seulement des traces de ce gaz; les autres peuvent être considérées comme des eaux salines et ferrugineuses. Voici l'analyse (sur 1000 parties) de l'eau de la source de la Reine :

Chlorure de sodium	0,062
Chlorure de magnésium	0,130
Sulfate de chaux	1,680
Sulfates de magnésie et de soude	0,396
Carbonate de chaux	0,266
Carbonate de magnésie	0,044
Carbonate de fer	0,080
Matière grasse résineuse	0,006
Matière extractive végétale	0,006
Silice	0,036
Perte	0,053
	2,759

(MM. GANDERAX et ROSIÈRE.)

Eaux thermales de Bourbonne-les-Bains. — La température de ces eaux varie de 50 à 59°. Un litre de l'eau d'une des sources de Bourbonne contient :

Chlorure de sodium	6,005
Chlorure de potassium	0,050
Chlorure de calcium	0,740
Sulfate de chaux	0,783
Carbonate de chaux	0,287
Matière organique et perte	0,135
	8,000

(MM. BASTIEN et CHEVALIER.)

Eau de Néris. — Cette eau est thermale (40° à 50°); elle contient sur 1000 parties :

Sulfate de soude	0,370
Chlorure de sodium	0,200
Bicarbonate de soude	0,370
Bicarbonate de chaux	0,170
	1,110

(BERTHIER.)

Eau de Vichy. — On peut citer cette eau comme exemple d'une eau saline gazeuse et thermale (19 à 45°). L'eau de Vichy, sur 1000 parties, contient :

Acide carbonique	2,268
Carbonate de soude	3,813
Sulfate de soude	0,279
Chlorure de sodium	0,558
Carbonate de chaux	0,285
Carbonate de magnésie	0,045
Silice	0,045
Peroxyde de fer	0,006
	7,299

(MM. BERTHIER et PUVIS.)

On trouve à Vichy sept sources minérales dont la composition est donnée dans le tableau suivant, qui contient seulement les résultats de l'expérience, et non l'indication, toujours hypothétique, des combinaisons que les éléments trouvés par l'analyse peuvent former entre eux.

EAU = 1 LITRE.	SOURCE des Célestins.	SOURCE de l'Hôpital.	SOURCE des Acacias.	SOURCE Brosson.	EXCLOS des Célestins.	SOURCE de la Grande-Grille	PETIT-PUITS.
Acide carbonique	4,654	3,797	4,361	4,602	5,354	3,925	4,188
Acide sulfurique	0,164	0,164	0,164	0,177	0,177	0,164	0,164
Acide phosphorique	0,050	0,025	0,038	0,076	0,044	0,075	0,038
Acide chlorhydrique	0,334	0,324	0,324	0,344	0,334	0,334	0,334
Silice	0,060	0,050	0,050	0,055	0,065	0,070	0,070
Protoxyde de fer	traces.	traces.	traces.	traces.	0,010	traces.	traces.
Chaux	0,183	0,225	0,215	0,242	0,279	0,171	0,168
Magnésie	0,105	0,064	0,088	0,068	0,076	0,087	0,108
Potasse	0,163	0,228	0,146	0,151	0,273	0,182	0,192
Soude	2,560	2,500	2,501	2,500	2,486	2,488	2,536
	8,273	7,377	7,887	8,215	9,098	7,496	7,798

Toutes ces eaux contiennent de plus des matières organiques et des traces d'arsenic; on n'y a trouvé ni strontiane, ni iode, ni alumine (M. Bouquet).

L'eau de Vichy renferme deux matières organiques dont l'une est en dissolution et dont l'autre paraît être simplement en suspension. Cette

dernière se dépose sous forme d'une masse brune visqueuse; elle contient de l'azote. Les alcalis la dissolvent partiellement en prenant une coloration jaune. L'autre matière, qui est verte, paraît être en dissolution dans l'eau de Vichy à la faveur des carbonates alcalins qu'elle contient; les acides la précipitent de sa dissolution sous forme de flocons d'un bleu verdâtre qui se dissolvent dans les carbonates alcalins. La dissolution de cette matière organique se coagule par l'action de l'alcool, du tannin, ou par l'action de la chaleur, à la manière de l'albumine. Cette matière se transforme aisément en acide acétique quand on la soumet à l'action d'une chaleur ménagée (Vauquelin.)

Eau de Seidschutz. — Cette eau est saline, gazeuse et non thermale. Elle contient sur 1000 parties :

Sulfate de potasse	0,5334
Sulfate de soude	6,4940
Sulfate de chaux	1,3122
Sulfate de magnésie	10,9592
Azotate de magnésie	3,2778
Crénate de magnésie	0,1389
Carbonate de magnésie	0,6492
Chlorure de magnésium	0,2825
Silice	0,0047
Brôme, iode, fluor, ammoniaque et oxydes métalliques	traces.
	23,6519

(BERZELIUS.)

Eau de Friedrichshall. — Cette eau est très-chargée de sels ; on en retire du sel marin par évaporation. Elle présente quelque analogie avec les eaux de Sedlitz, de Pullna et de Seidschutz ; mais elle contient beaucoup plus de sulfate de soude et presque autant de sels de magnésie que ces trois eaux. Elle renferme sur 1000 parties :

Sulfate de soude	anhydres	7,300
Sulfate de magnésie	anhydres	4,110
Sulfate de chaux	anhydres	0,100
Chlorure de sodium		7,800
Chlorure de magnésium		4,140
Chlorure de potassium		0,010
Bromure et iodure de sodium		0,020
Carbonate de chaux		0,260
Carbonate de magnésie		0,720
Silicate et carbonate alcalins, sels d'alumine		0,550
Fer, manganèse, lithine		traces sensibles.
Matière organique azotée		0,040
		25,050

(M. O. HENRY.)

Eaux de Hammam-el-Louan. — Ces eaux sont situées à quelques kilomètres du village de Rovigo, dans les gorges de l'Harrach (province

d'Alger) ; elles sont minérales et thermales. Celles de la source sortant du point nommé *le Marabout*, ont 42° de chaleur ; d'après l'avis des hommes compétents, ces eaux peuvent agir très-énergiquement contre les maladies de la peau, les rhumatismes, les obstructions.

Elles sont limpides, incolores, sans odeur désagréable ; la proportion de sel marin qu'elles contiennent est considérable, et presque égale à celle de la Méditerranée.

Sur 1000 parties, les eaux de la source du Marabout renferment :

Silice	0,0150
Oxyde de fer	0,0200
Carbonate de chaux	0,1000
Carbonate de magnésie	0,0756
Sulfate de chaux	2,8281
Sulfate de magnésie	0,1876
Chlorure de magnésium	0,3262
Chlorure de sodium	26,5000
	30,0525

(M. DE MARIGNY.)

Sources volcaniques acides. — Les sources qui prennent naissance dans les montagnes volcaniques sont souvent thermales ; elles contiennent quelquefois des acides libres en quantités très-notables : ces acides sont ordinairement les acides sulfurique et chlorhydrique.

Voici la composition (sur 1000 parties) d'une eau thermale acide du Paramo de Ruiz (Nouvelle-Grenade) :

Chlorure de sodium	0,91
Sulfate de chaux	0,34
Sulfate de magnésie	0,94
Sulfate d'alumine	1,66
Sulfate de peroxyde de fer	1,02
Silice	0,18
Acide sulfurique	2,55
Acide chlorhydrique	0,33
	5,93

On pourrait employer cette eau, sans concentration préalable, pour préparer du sulfate de quinine au moyen des quinquinas qui croissent dans les forêts voisines de la source (M. Lewy.)

L'eau du Rio-Vinagre, rivière qui prend sa source au volcan de Puracé, a donné à l'analyse les résultats suivants (sur 1000 parties) :

Chlorure de sodium	0,22
Sulfate de chaux	0,31
Sulfate d'alumine	1,31
Silice	0,23
Acide chlorhydrique	0,81
	2,88

(M. BOUSSINGAULT.)

Sources jaillissantes de l'Islande. — On trouve dans la vallée de Reikum plusieurs sources intermittentes et thermales dont la plus célèbre est le Grand-Geyser, qui forme un jet de 30 à 40 mètres de hauteur sur un diamètre de 5 mètres environ. La température de l'eau d'émission atteint quelquefois 127° ; elle retombe dans un bassin dont la température se maintient moyennement à 85° (M. Descloizeaux). L'eau du Geyser contient de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique : 1 litre de cette eau refroidie jusqu'à 40° contenait 2cc,448 d'acide sulfhydrique. Cette eau, de même que les eaux des sources voisines, possède une réaction alcaline ; elle tient en dissolution une forte proportion de silice qu'elle abandonne sous forme de concrétions d'une blancheur éclatante, qui forment autour de chaque source une sorte de bassin ou de cratère. La présence de la silice et des carbonates alcalins dans ces eaux a été attribuée à la décomposition des roches trachytiques par l'eau, sous l'influence d'une température et d'une pression élevées ; l'eau bouillante décompose, en effet, la mésotype préalablement soumise à la calcination, en dissolvant une partie de la silice et des alcalis qu'elle contient (M. Damour). Cependant, on peut remarquer que la présence de la silice et de l'acide sulfhydrique dans l'eau du Geyser pourrait s'expliquer par l'action de l'eau sur le sulfure de silicium : on sait, en effet, que ce corps produit dans ce cas de l'acide sulfhydrique et de la silice entièrement soluble dans l'eau.

III. Eaux ferrugineuses. — Les eaux de cette espèce ont une saveur styptique qui rappelle celle de l'encre. Elles forment au bout de quelque temps un précipité bleu dans la dissolution de cyanoferrure de potassium, et un précipité noir dans la décoction de noix de galle. Une eau ferrugineuse abandonnée au contact de l'air laisse déposer des flocons de peroxyde de fer hydraté.

Le fer existe le plus souvent dans ces eaux à l'état de carbonate de protoxyde ; ce sel est maintenu en dissolution par un excès d'acide carbonique (eaux de Bath, de Bussang, de Pyrmont, de Spa). D'autres fois l'oxyde de fer est combiné avec les acides crénique et apocrénique [eaux d'Aix-la-Chapelle, de Porla (Suède)]. Enfin, certaines eaux ferrugineuses contiennent du sulfate de protoxyde de fer (eaux de Cransac, de Passy).

Il est rare que les sources ferrugineuses soient en même temps thermales.

Les dépôts ocreux formés par les eaux ferrugineuses contiennent souvent de l'arsenic, du cuivre, du plomb, de l'antimoine et de l'étain. Les eaux d'Alexis, dans le Harz, laissent déposer une ocre qui est tellement arsenicale, qu'on peut constater la présence de l'arsenic dans 1 gramme de ce dépôt au moyen de l'appareil de Marsh. 100 parties de cette ocre contiennent :

Eau et matière organique	23,93
Sable quarzeux	6,71
Silice soluble	6,91
Sesqui-oxyde de fer	53,88
Sesqui-oxyde de manganèse	1,68
Protoxyde de fer	6,95
Chaux	0,40
Magnésie	0,12
Arsenic	1,36
Cuivre	0,025
Étain	0,001

(M. RAMMELSBERG.)

Des expériences récentes démontrent que l'arsenic existe dans ces dépôts à l'état d'arséniate basique de peroxyde de fer. Quant au manganèse, il s'y trouve primitivement à l'état de carbonate de protoxyde; par l'action de l'air, ce carbonate se transforme en sesqui-oxyde de manganèse (Fresenius, Will.).

Lorsqu'on a signalé, pour la première fois, l'existence de l'arsenic dans la composition de plusieurs sources d'eau minérale, cette annonce a jeté de l'inquiétude dans l'esprit de certaines personnes. « Mais ces craintes doivent disparaître, dit M. Patissier, quand on considère que la proportion de ce toxique dans les eaux est extrêmement minime; cet arsenic se trouve, d'ailleurs, en combinaison avec la chaux et le fer, qui atténuent presque complétement ses propriétés vénéneuses. Mais ce qui prouve l'innocuité de l'arsenic dans ces eaux, c'est l'usage prolongé, inoffensif et salutaire que l'on fait de ces mêmes eaux en boisson; c'est ainsi que les eaux de Bussang, de Vichy, dont on consomme chaque jour une grande quantité, loin d'être nuisibles à ceux qui les boivent, contribuent, au contraire, au rétablissement de leur santé. Il est digne de remarque que les sources minérales, dont l'efficacité curative est renommée depuis des siècles, sont précisément au nombre de celles où l'on trouve l'arsenic; il est présumable que la nature change les poisons en remèdes par des décompositions qu'elle a seule le secret de faire. »

M. Thenard a constaté, il y a peu d'années, la présence de l'arsenic dans les principales sources de l'Auvergne. Celles du mont Dor, source de la Madeleine, par exemple, lui ont donné par litre, $0^{milligr},53$ d'arsenic. Dans celles de Saint-Nectaire, haut du mont Cornador, à 20 kilomètres du mont Dor, il a trouvé par litre $0^{milligr},57$ d'arsenic; à la source Gros-Bouillon, $0^{milligr},61$; à la source Boëte, $0,^{milligr},82$; à la Bourboule, à 4 kilomètres du mont Dor, sur la Dordogne, $13^{milligr},02$. Cette dernière source est de toutes les eaux minérales connues celle qui contient les proportions les plus considérables d'arsenic.

M. Thenard pense que l'arsenic se trouve à l'état d'arséniate de soude dans les eaux qu'il a analysées.

L'eau de Royat, près de Clermont, a donné à M. Thenard $0^{milligr},35$ d'arsenic par litre.

M. Bouquet a trouvé, aux sources de Vichy, 0gr,001 d'arsenic par litre dans les eaux non ferrugineuses, et 0gr,002 dans celles qui contiennent des quantités un peu notables de fer.

Le tableau suivant indique les principales sources minérales dans lesquelles on a trouvé l'arsenic.

FRANCE.

Aulus.	Contrexeville.	Provins.
Bagnères-de Bigorre.	Cransac.	Royat.
Bagnols.	Cusset.	Saint-Allyre.
Bains.	Desaignes.	Saint-Mart.
Balaruc.	Forges.	Saint-Nectaire.
Bourbon-Lancy.	Haman-Mez-Coutin (Algérie).	Saint-Pardoux.
Bourbon-l'Archambault.	Hauterive.	Soultzbach.
Bourbonne-les-Bains.	Lamotte.	Uriage.
La Bourboule.	Luxeuil.	Ussat.
Bussang.	Mont Dor.	Valence.
Camarès.	Niederbronn.	Versailles.
Chaudes-Aigues.	Plombières.	Vichy.
Clermont-Ferrand.	Pougues.	Vic-sur-Cère.

ÉTRANGER.

Brohl.	Kissingen.	Spa.
Canstatt.	Lamscheid.	Wiesbaden.
Ems.	Riepoldsau.	
Griesbach.	Schwalbach.	

(M. A. Chevallier.)

Eau de Porla (*Suède*). — Berzelius a reconnu dans cette eau ferrugineuse la présence de l'ammoniaque et de deux acides organiques particuliers contenant de l'azote, l'acide crénique (de κρηνή, *source*) et l'acide apocrénique. Voici les résultats de son analyse (sur 1000 parties) :

Chlorure de potassium	0,3398
Chlorure de sodium	0,7937
Soude (crénate)	0,6413
Ammoniaque (crénates et carbonates)	0,8608
Bicarbonate de chaux	9,0578
Bicarbonate de magnésie	1,9103
Bicarbonate de protoxyde de manganèse	0,0307
Bicarbonate de protoxyde de fer	6,6109
Phosphate d'alumine	0,0110
Silice	3,8960
Acides crénique et apocrénique	5,2515
	29,4048

L'acide crénique est solide, transparent, d'un jaune pâle ; il est incristallisable ; il a une saveur astringente, non acide. Il brunit rapidement à l'air en se transformant en acide apocrénique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions.

L'acide crénique peut être représenté par la formule $C^{14}H^{16}AzO^{12}$

(M. Hermann) ; ou par la formule $C^{24}H^{12}O^{16}$; la présence de l'azote, dans les résultats de Berzelius et de M. Hermann, doit être attribuée à l'ammoniaque que l'acide crénique retient avec beaucoup d'énergie (M. Mulder).

Les crénates alcalins neutres ou acides sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et incristallisables. Les crénates brunissent à l'air en se changeant en apocrénates.

Le crénate de plomb est jaunâtre ; le crénate de deutoxyde de cuivre est un sel blanc verdâtre insoluble dans l'eau ; le crénate de protoxyde de fer est gris rougeâtre et insoluble dans l'eau ; le crénate d'argent est également insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'ammoniaque à laquelle il communique peu à peu une teinte pourprée.

On retire l'acide crénique des dépôts ocreux qu'abandonnent les eaux ferrugineuses. On commence par faire bouillir ces dépôts avec de la potasse caustique pendant une demi-heure ; la dissolution de crénate et d'apocrénate de potasse, ainsi obtenue, est filtrée, puis saturée par l'acide acétique ; on ajoute ensuite de l'acétate de cuivre jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité brun foncé. Ce précipité (apocrénate de cuivre) étant séparé par une filtration, on sature la liqueur claire avec du carbonate d'ammoniaque en léger excès et on la précipite par l'acétate de cuivre. Il se forme ainsi un précipité blanc verdâtre (crénate de cuivre) qu'on met en suspension dans une petite quantité d'eau et qu'on décompose par l'acide sulfhydrique ; le sulfure de cuivre étant séparé, la liqueur évaporée dans le vide donne de l'acide crénique, qu'on peut purifier en le transformant en crénate de plomb et en décomposant ce sel par l'acide sulfhydrique.

L'acide apocrénique est solide, incristallisable, brun foncé ; il a une saveur fortement astringente ; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'eau qui contient de l'acide apocrénique. Il est assez soluble dans l'alcool absolu. Le chlorhydrate d'ammoniaque le précipite de sa dissolution aqueuse sous forme de flocons brun foncé, peu solubles dans l'eau (M. Hermann).

L'acide apocrénique décompose les acétates en se substituant à l'acide acétique. Les apocrénates ont une couleur brun foncé : les apocrénates alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres sont insolubles ou très-peu solubles.

L'acide apocrénique a pour formule $C^{28}H^{14}Az^{3}O^{6}$ (M. Hermann), ou $C^{48}H^{12}O^{24}$. La présence de l'azote dans la première de ces deux formules s'explique en admettant que l'acide analysé contenait de l'apocrénate d'ammoniaque (M. Mulder).

On prépare l'acide apocréniqne, comme l'acide crénique, au moyen du précipité d'apocrénate de cuivre dont nous avons parlé plus haut.

Les acides crénique et apocrénique se rencontrent constamment dans la terre végétale. On a obtenu de l'acide apocrénique en traitant par l'acide azotique de l'humine ou de l'acide humique.

Eaux de Cransac. — La plupart des sources ferrugineuses de Cransac contiennent le fer à l'état de sulfate ; elles renferment aussi du sulfate de manganèse, mais point de carbonate de manganèse ni de carbonate de fer. Voici l'analyse (sur 1000 parties) de l'eau de la source dite *Forte-Richard :*

Sulfate de manganèse	1,55
Sulfate de fer	1,25
Sulfate de magnésie	0,99
Sulfate d'alumine	0,47
Sulfate de chaux	0,75
Silice	0,07
	5,08

(MM. O. HENRY et POUMARÈDE.)

Eau de Forges. — Nous donnons ci-dessous la composition (sur 1000 parties) de l'eau de la plus abondante des trois sources de Forges (source Reinette) :

Bicarbonates de chaux et de magnésie	0,2005
Chlorure de sodium	0,0540
Chlorure de magnésium	0,0300
Sulfate de chaux	0,0100
Sulfates de soude et de magnésie	0,0060
Crénate de potasse	traces.
Crénate de protoxyde de fer	0,0220
Crénate de manganèse	traces.
Sel ammoniacal (carbonate ?)	traces.
Silice et alumine	0,0380
	0,3605

(M. O. HENRY.)

Eau de Spa. — Un litre de cette eau (source le Pouhon) contient 1^{lit}, 134 d'acide carbonique libre et donne un résidu solide ainsi composé :

Sulfate de soude	0,0115
Chlorure de sodium	0,0130
Carbonate de soude	0,0259
Carbonate de chaux	0,1143
Carbonate de magnésie	0,0207
Oxyde de fer	0,0608
Silice	0,0259
Alumine	0,0034
Perte	0,0342
	0,3097

(M. JONES.)

IV. Eaux sulfureuses. — Les eaux de cette espèce précipitent en noir l'acétate de plomb ; elles forment sur l'argent des taches noires ou brunes ; elles possèdent une odeur sulfureuse.

Ces propriétés caractéristiques sont dues à la présence de l'acide sulf-

hydrique ou de sulfures solubles, principalement du sulfure de sodium (eaux de Bagnères-de-Luchon, de Baréges), et quelquefois du sulfure de calcium (eau d'Enghien). Dans ce cas, la présence du sulfure de calcium paraît due à la décomposition du sulfate de chaux par certaines matières organiques (M. C. Henry).

Les eaux sulfureuses se décomposent quand on les abandonne au contact de l'air; les sulfures solubles qu'elles contiennent se changent peu à peu en carbonates et en hyposulfites, par l'action de l'acide carbonique et de l'oxygène de l'air. Les eaux qui ne renferment pas d'acide sulfhydrique libre exhalent néanmoins l'odeur de cet acide, par suite de la transformation des sulfures solubles en carbonates, qui est accompagnée d'un dégagement d'acide sulfhydrique.

Les eaux sulfureuses sortent le plus souvent des terrains primitifs; elles sont presque toujours thermales. Elles tiennent en dissolution une matière azotée particulière, qui a été nommée *barégine* ou *glairine;* cette matière se dépose sous forme de gelée par l'évaporation. On la rencontre surtout dans les eaux sulfureuses des Pyrénées. La glairine est incolore, quelquefois rose ou rouge; elle est inodore; sa saveur est fade; elle est d'une consistance mucilagineuse, mais par la dessiccation elle se transforme en une matière demi-transparente, ayant l'aspect de la corne, et qui redevient mucilagineuse par l'action de l'eau. La glairine est insoluble dans l'alcool et l'éther; elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Les eaux salines, mais surtout les eaux alcalines, dissolvent la glairine plus facilement que l'eau pure. Les eaux sulfureuses tiennent de la glairine en dissolution et en suspension; cette matière se dépose dans les bassins et tuyaux de conduite sous forme de masses gélatineuses, douces au toucher, qui se putréfient rapidement au contact de l'air en produisant des algues d'espèces particulières (sulfuraire de M. Fontan, etc.). Une eau qui contient de la glairine est précipitée en blanc par l'acétate de plomb, et en brun par l'azotate d'argent et l'infusion de noix de galle.

Certaines eaux sulfureuses contiennent de l'acide carbonique libre (eaux de Gex, eaux d'Enghien), en quantité assez considérable pour que leurs propriétés soient modifiées. D'autres, celle d'Aumale, par exemple, sont en même temps ferrugineuses.

Eau d'Allevard. — On peut citer cette eau comme exemple d'une eau contenant de l'acide sulfhydrique libre et point de sulfure soluble. Un litre d'eau d'Allevard contient 24cc,75 d'acide sulfhydrique et laisse par l'évaporation un résidu qui présente la composition suivante :

Carbonate de chaux	0,305
Carbonate de magnésie	0,010
Sulfate de soude	0,535
Sulfate de magnésie	0,523
Sulfate de chaux	0,298
Chlorure de sodium	9,503
Chlorure de magnésium	0,061
Silice	0,005
Sulfate d'alumine, chlorure d'aluminium, carbonate de fer, matière bitumineuse	traces.
Glairine	quantité indéterminée.
	11,240

(M. Dupasquier.)

Eaux de Bagnères-de-Luchon. — On trouve à Bagnères-de-Luchon plusieurs sources qui appartiennent à la classe des eaux sulfureuses thermales. La température de ces sources varie de 28 à 68° ; leurs eaux sont limpides, incolores ou légèrement colorées en jaune verdâtre, surtout quand elles ont subi l'action de l'air : cette coloration paraît due à la formation d'un polysulfure alcalin (M. Fontan).

Les eaux de Luchon possèdent une odeur et une saveur sulfureuses ; elles ont une réaction alcaline. Leur densité ne dépasse pas 1,003. Quelques sources donnent des eaux qui deviennent laiteuses par l'exposition à l'air, en perdant presque entièrement leur odeur : telle est l'eau de la source Blanche.

On a beaucoup varié sur la nature du principe sulfureux tenu en dissolution dans les eaux de Luchon ; mais il résulte des travaux que M. Filhol a publiés récemment sur ces eaux qu'elles renferment du monosulfure de sodium et une faible quantité d'acide sulfhydrique dont la présence peut être attribuée à l'action décomposante de la silice sur le monosulfure alcalin. L'expérience prouve, en effet, que la silice ou un silicate alcalin avec excès d'acide décomposent à l'aide de la chaleur le monosulfure de sodium, en dégageant de l'acide sulfhydrique et en formant du silicate de soude. Cette réaction permettrait aussi d'expliquer pourquoi les eaux de Luchon contiennent de la silice à l'état de silicate de soude, tandis que les terrains qu'elles traversent contiennent surtout du feldspath à base de potasse (orthose).

L'eau de Luchon renferme en dissolution une quantité très-variable d'un mélange d'oxygène et d'azote, aussi cette eau s'altère même dans des flacons bien bouchés ; mais lorsque tout l'oxygène qu'elle tient en dissolution a décomposé une partie du sulfure alcalin, l'eau peut être conservée sans altération ultérieure, pourvu qu'on la préserve du contact de l'air. Quand on fait bouillir l'eau de Luchon, elle laisse dégager de l'azote mêlé d'une petite quantité d'acide sulfhydrique, mais point d'oxygène ; ce gaz transforme une partie du sulfure de sodium en sulfite de soude. Lorsqu'on ajoute de l'azotate de plomb à l'eau qu'on doit soumettre à

l'ébullition, le sulfure de sodium passe à l'état de sulfure de plomb et l'on recueille un mélange d'oxygène et d'azote.

L'eau de Luchon renferme de petites quantités de sels de chaux, de magnésie et de soude. De plus, on a trouvé dans cette eau des traces de fer, d'alumine, de potasse et d'iode. (M. FILHOL.)

L'eau de la source de la Grotte contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	0,0784
Sulfate de soude cristallisé	0,1126
Carbonate de soude anhydre	0,0322
Silice dissoute	0,0762
Matière sulfurée et matière organique grasse.	traces.
	0,2994

(BAYEN.)

Eau de Baréges. — Cette eau sulfureuse ne contient que du sulfure de sodium et point d'acide sulfhydrique libre. La température varie de 28 à 42°. Voici l'analyse de l'eau de la Buvette (sur 1000 parties) :

Sulfure de sodium	0,042100
Sulfate de soude	0,050042
Chlorure de sodium	0,040150
Silice	0,067826
Chaux	0,002902
Magnésie	0,000344
Soude caustique	0,005100
	0,208464

(M. LONGCHAMP.)

Eau de Saint-Sauveur ; eau de Cauterets. — La composition de ces eaux se rapproche beaucoup de celle de l'eau de Baréges, comme le prouvent les analyses suivantes (rapportées à 1000 parties d'eau) :

	Eau de Saint-Sauveur.	Eau de Cauterets (la Raillère).
Sulfure de sodium	0,025360	0,019400
Sulfate de soude	0,038680	0,044347
Chlorure de sodium	0,073598	0,049576
Silice	0,050710	0,061097
Chaux	0,001847	0,004487
Magnésie	0,000242	0,000445
Soude caustique	0,005201	0,003396
	0,195638	0,182748

(M. LONGCHAMP.)

Eau de Sylvanès. — Cette eau sulfureuse est en même temps ferrugineuse et gazeuse. Un litre d'eau de Sylvanès contient $0^{lit},2$ d'acide carbonique et $0^{lit},83$ d'acide sulfhydrique, et donne un résidu solide dont voici la composition :

Chlorure de sodium	0,2530
Sulfate de soude	0,0370
Carbonate de soude	0,0054
Carbonate de magnésie	0,2300
Carbonate de chaux	0,1250
Carbonate de fer	0,0405
	0,6909

(MM. Bérard et Coulet.)

Eau d'Enghien. — Un litre de cette eau ne contient que $0^{lit},0018$ de gaz acide sulfhydrique libre. Voici la composition de l'eau de la source Cotte (sur 1000 parties) :

Sulfate de magnésie	0,105
Sulfate de chaux	0,450
Chlorure de sodium	0,050
Chlorure de magnésium	0,010
Bicarbonate de magnésie	0,038
Bicarbonate de chaux	0,330
Silice	0,040
Sulfure de calcium et acide sulfhydrique	0,117
	1,140

(M. O. Henry.)

Eaux minérales artificielles. — Nous empruntons les considérations suivantes à l'intéressante notice que M. Soubeiran a publiée sur la *fabrication des eaux minérales artificielles :*

Une eau minérale doit être employée, autant que possible, à la source même : en effet, il arrive souvent que certaines eaux naturelles, les eaux sulfureuses, par exemple, s'altèrent si promptement, même dans des bouteilles bouchées avec tous les soins convenables, qu'on ne peut les transporter à une distance considérable sans qu'elles perdent une grande partie de leur efficacité.

Cependant, lorsque l'état des malades ne leur permet pas de voyager, on transporte près d'eux les eaux minérales naturelles, ou bien on cherche à obtenir artificiellement des eaux douées des mêmes propriétés ; mais les eaux naturelles renferment plusieurs matières organiques peu connues, que nous ne pouvons reproduire, et qui ont de l'influence sur leurs effets thérapeutiques ; de plus, lorsque l'analyse d'une eau minérale naturelle a montré qu'elle contient plusieurs bases et plusieurs acides, il reste le plus souvent de l'incertitude sur la manière dont ces acides et ces bases sont groupés pour former des sels. On ne peut donc faire usage d'une eau minérale artificielle qu'autant qu'une expérience longtemps prolongée a prouvé qu'elle produit les mêmes effets que l'eau naturelle dont elle doit tenir lieu.

On emploie souvent des eaux minérales artificielles qui sont des imitations très-éloignées de certaines eaux naturelles et qu'on doit cependant leur préférer : ainsi, l'eau de Seltz artificielle est plus légère et plus

propre à faciliter la digestion que l'eau naturelle, parce qu'elle est chargée d'une plus grande quantité d'acide carbonique.

Lorsqu'on veut imiter une eau naturelle, on doit chercher autant que possible à se rapprocher de la composition indiquée par une analyse de cette eau faite avec tous les soins convenables. Cependant il faut renoncer à reproduire les matières organiques ; de plus, on peut, en se laissant guider par l'expérience, supprimer quelques-unes des matières tenues en dissolution dans l'eau, ou les remplacer par d'autres qui exercent à peu près la même action sur l'économie.

On imite les eaux salines simples en dissolvant dans de l'eau pure un mélange des différents sels que contient l'eau naturelle.

On prépare les eaux gazeuses artificielles en chargeant de gaz acide carbonique, sous une pression de plusieurs atmosphères, de l'eau pure ou de l'eau contenant diverses matières en dissolution ou en suspension. On emploie pour cet usage un appareil d'une construction particulière dont nous parlerons à l'article *Acide carbonique.*

Le plus souvent, l'*eau de Seltz* du commerce est une dissolution d'acide carbonique dans de l'eau pure ; mais lorsqu'on se propose de préparer une eau qui présente des propriétés analogues à celle de l'eau naturelle, il faut se rapprocher de la composition de cette eau. Le *Codex* donne la formule suivante pour la préparation de l'eau de Seltz :

	gr.
Chlorure de calcium cristallisé.....	0,50
Chlorure de magnésium.....	0,40
Carbonate de soude.....	2,00
Sel marin.....	1,60
Sulfate de soude cristallisé.....	0,08
Phosphate de soude cristallisé.....	0,10
Eau gazeuse à cinq volumes.....	1 litre.

Si l'on compare cette formule avec l'analyse de l'eau de Seltz citée précédemment, on voit que l'eau artificielle ne contient pas de fer, pas de silice, etc.; elle agit cependant à peu près de la même manière.

Lorsqu'une eau gazeuse ne contient que des sels solubles, on dissout les sels dans de l'eau pure que l'on charge ensuite d'acide carbonique, ou bien on met dans chaque bouteille une quantité convenable du mélange de sels et l'on remplit la bouteille avec de l'eau gazeuse ordinaire. On peut employer l'un ou l'autre de ces deux procédés quand on veut introduire dans l'eau des sels insolubles comme les carbonates de chaux, de fer, etc.; cependant on doit préférer le premier procédé, car les matières restent plus longtemps en contact avec un excès de gaz et se dissolvent plus facilement.

L'eau de Sedlitz artificielle est très-employée comme purgatif : d'après le *Codex*, on la prépare en dissolvant 13 grammes de sulfate de magnésie cristallisé dans 1 litre d'eau qu'on a chargée de 4 litres d'acide carbonique. L'eau artificielle, contenant ainsi un excès d'acide carbonique, est plus agréable et plus facile à digérer que l'eau naturelle.

On prépare aussi des eaux gazeuses légèrement purgatives en dissolvant dans de l'eau ordinaire des mélanges d'acide tartrique et de bicarbonate de soude.

Dans la préparation des eaux ferrugineuses, on évite l'altération rapide du carbonate de protoxyde de fer en remplissant, avec de l'eau gazeuse contenant du carbonate de soude, des bouteilles dans lesquelles on a mis préalablement une quantité convenable de sulfate de fer. Cependant, comme les eaux préparées de cette manière se troublent au bout de quelque temps en laissant déposer des flocons de peroxyde de fer, il vaut mieux introduire le fer à l'état de tartrate double de potasse et de peroxyde de fer; ce sel est soluble, et il agit sur l'économie à peu près de la même manière que le crénate et le carbonate de fer.

L'*eau chalybée* est une dissolution de sulfate de protoxyde de fer dans de l'eau privée d'air.

L'*eau ferrée* est de l'eau qui tient en suspension du peroxyde de fer, et qui se prépare en laissant séjourner de l'eau sur des clous rouillés.

Les eaux sulfureuses artificielles s'obtiennent en dissolvant dans de l'eau ordinaire, ou dans de l'eau chargée de différents sels, du sulfure de sodium ou du gaz acide sulfhydrique; souvent même on dissout du sulfure de sodium dans une eau saturée d'acide sulfhydrique.

Dosage de l'eau.

On reconnaît la présence de la vapeur d'eau dans un gaz aux fumées épaisses qui se produisent quand on y introduit quelques bulles de fluorure de bore. En présence d'un gaz humide ou d'un liquide hydraté, les substances avides d'eau, telles que l'acide sulfurique concentré ou le chlorure de calcium, absorbent cette eau et augmentent de poids. On emploie fréquemment ces substances pour constater l'existence de l'eau dans un corps. Si le corps est solide, il suffit le plus souvent d'en mettre un peu au fond d'un petit tube que l'on chauffe à la flamme d'une bougie ou d'une lampe à alcool; l'humidité se dépose sur la paroi intérieure du tube dans la partie qui n'est pas chauffée.

Le dosage de l'eau contenu dans un corps se fait de deux manières différentes : 1° indirectement, en tenant compte de la perte de poids qu'éprouve la substance quand on la dessèche; 2° directement, en recueillant et pesant l'eau éliminée.

1° Dosage de l'eau par perte. — On effectue le dosage de l'eau par perte, dans l'analyse de presque toutes les substances inorganiques; on est rarement obligé de doser l'eau directement.

On procède diversement selon la nature des corps hydratés sur lesquels la détermination doit être faite.

Dessiccation à la température ordinaire. — Beaucoup de corps peuvent se dessécher complétement quand on les abandonne pendant quelques heures dans une atmosphère close en présence d'acide sulfurique concentré. L'appareil dont on se sert dans ce cas, qui est représenté dans

la figure 117. *a* est une large plaque en verre dépoli, sur laquelle les bords de la cloche *b*, usés à l'émeri et enduits de suif, s'appliquent exactement; *c* est un vase rempli d'acide sulfurique concentré, et por-

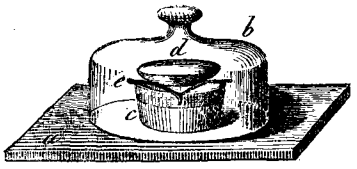


Fig. 117.

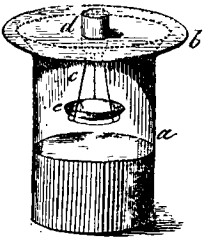


Fig. 118.

tant un petit triangle métallique *e*, sur lequel on place la capsule *d* contenant la substance à dessécher.

On peut encore se servir de l'appareil représenté dans la figure 118. *a* est un large vase à précipités dont les bords sont usés à l'émeri, et qui est rempli au quart ou au tiers d'acide sulfurique concentrée. *b* est un disque en verre dépoli, enduit de graisse et s'appliquant très-exactement sur les bords du vase *a*. Ce disque est percé au centre d'une ouverture qu'on ferme avec le bouchon *d*. Le corps à dessécher se place dans une capsule *e* que supporte un suspensoir en fil métallique *c* fixé au bouchon.

On laisse les matières à dessécher dans l'air sec, jusqu'à ce que leur poids ne change plus.

La dessiccation s'opère rapidement dans le vide de la machine pneumatique, en présence de l'acide sulfurique. On doit y avoir recours quand la substance à dessécher est altérée par l'oxygène de l'air.

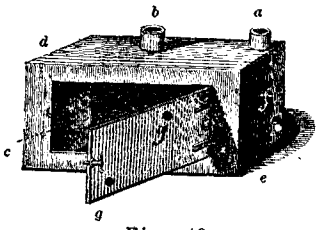


Fig. 119.

Dessiccation à l'étuve. — Si les moyens précédents sont insuffisants, et que le corps à dessécher se décompose à la chaleur rouge, on le chauffe au bain-marie ou dans une étuve dont on peut régler la température. On emploie généralement l'*étuve de Gay-Lussac*. C'est une boîte en cuivre à double enveloppe sur cinq faces (*fig.* 119). La cavité *c* n'a aucune communication avec la double enveloppe *d*, *e*. Les trous *g*, *g* pratiqués dans la porte servent à renouveler l'air. L'espace vide qui se trouve entre les doubles parois de l'appareil est rempli aux trois quarts d'huile que l'on introduit par l'ouverture *a*. L'autre ouverture *b* traverse le double fond, et sert à la sortie de l'air qui entre par les trous *g*, *g*. La température de l'étuve est indiquée par un thermomètre plongeant dans l'huile par l'ouverture *a*, et fixé à un bouchon qui ferme imparfaitement

l'ouverture. On chauffe l'étuve en la plaçant sur un fourneau. On met dans la cavité les substances à dessécher, et on les y laisse jusqu'à ce que leur poids ne diminue plus.

Lorsqu'on ne veut pas dépasser la température de 100°, on remplace l'huile par de l'eau.

Dessiccation à chaud dans un courant d'air sec. — Souvent on obtient une dessiccation rapide et complète en faisant passer un courant d'air sec sur la substance chauffée. L'appareil dont on se sert (*fig.* 120) est disposé de la manière suivante : *a* est une fiole remplie au tiers d'acide sulfu-

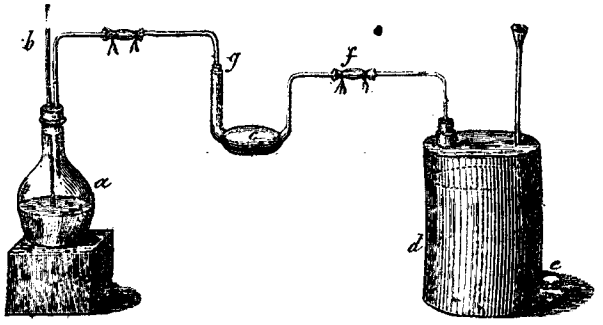


Fig. 120.

rique concentré; *c*, un gros tube renflé au milieu et dont les deux branches se relèvent à angles droits; *d*, un aspirateur rempli d'eau. La figure 121 représente une petite boîte en tôle dont le couvercle a deux ouvertures *a* et *b* qui doivent donner passage aux branches relevées du tube *c* de la figure 120.

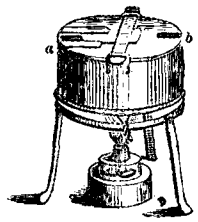


Fig. 121.

Pour se servir de cet appareil, on pèse le tube *c* vide, on y introduit la matière à dessécher par l'ouverture *g* de la grosse branche, et l'on pèse de nouveau. On relie ensuite ce tube, d'une part avec la fiole *a*, de l'autre avec l'aspirateur *d* au moyen de tubes en verre et de ligatures en caoutchouc; on le fait plonger dans la boîte en tôle que l'on a remplie d'eau et que l'on chauffe jusqu'à ce que l'eau entre en ébullition. Alors on ouvre le robinet *e* de l'aspirateur; l'eau, en s'écoulant, détermine un appel d'air qui entre dans la fiole *a* par le tube *b*, traverse l'acide sulfurique, et arrive parfaitement sec sur la substance chauffée dans le tube *c*. On pèse ce tube de temps en temps, jusqu'à ce que son poids ne diminue plus.

Dessiccation dans le vide. — On chauffe la substance dans un petit tube *b* (*fig.* 122) fixé dans un bain d'huile A et mis en communication avec une petite pompe à main P. Un thermomètre *t*, qui plonge dans le bain, indique la température à laquelle la substance est soumise. Une éprouvette E, remplie de fragments de chlorure de calcium, communique avec

le tube qui contient la substance, au moyen d'un tube étroit *g* fixé au tube *b* et à l'éprouvette E avec de bons bouchons.

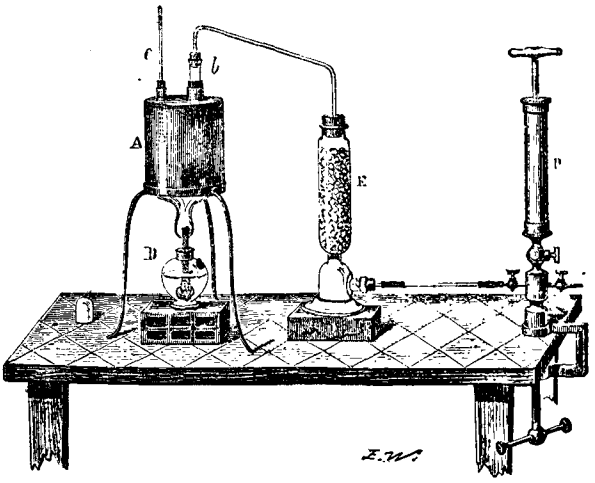


Fig. 122.

Pour se servir de cet appareil, on chauffe d'abord le vase A jusqu'au degré voulu, puis on fait le vide avec la pompe P. Au bout de quelques minutes, on ouvre un peu le robinet de la pompe, de manière à laisser entrer lentement l'air qui se dessèche en traversant l'éprouvette E. On fait de nouveau le vide, on laisse rentrer l'air, et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus la moindre trace d'humidité dans l'intérieur du tube *g*, lorsqu'on le refroidit en l'entourant de coton imbibé d'éther.

Dessiccation à la chaleur rouge. — Les substances que la chaleur rouge n'altère pas, sont les plus faciles à dessécher. Il suffit de les placer dans un creuset de platine ou de porcelaine qu'on chauffe sur la lampe à alcool jusqu'à parfaite dessiccation. On a soin de laisser refroidir le creuset sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique concentré.

2° Dosage direct de l'eau. — On a recours au procédé direct du dosage de l'eau, lorsque le corps à analyser contient d'autres principes volatils qu'il perd avec l'eau quand on le chauffe. Il faut alors chauffer la substance de manière que les vapeurs d'eau qui s'en dégagent passent sur un corps très-hygrométrique qui les absorbe totalement sans arrêter les autres principes volatils, et qu'il suffit de peser avant et après l'opération pour connaître, par l'augmentation de son poids, celui de l'eau contenue dans la substance.

On procède de la manière suivante : On fait venir d'un gazomètre A (*fig.* 123) de l'air qui se dessèche complétement en traversant d'abord un flacon B contenant de l'acide sulfurique concentré, puis une éprouvette C remplie de fragments de chlorure de calcium. On introduit la substance à analyser dans la boule du tube D après l'avoir desséché

avec soin et pesé. On met l'une des extrémités du tube D en communication avec l'éprouvette C, et l'autre, avec un tube en U qu'on a rem-

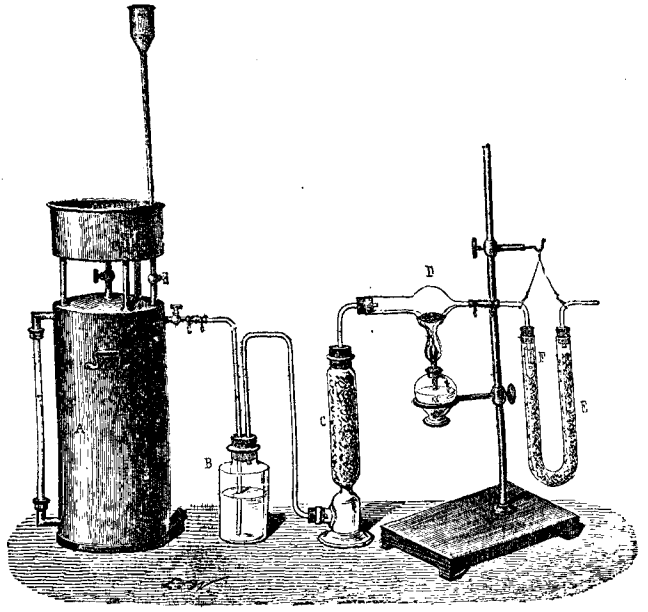


Fig. 123.

pli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique récemment bouilli. Ce tube E doit être taré soigneusement avant l'expérience. Le courant d'air qui traverse l'appareil ne doit pas être trop rapide. On chauffe la boule D. La plus grande partie de l'eau dégagée se condense dans le petit tube fermé par un bout, que l'on a placé en F dans l'intérieur du tube en U; le reste est absorbé par la ponce sulfurique. Quand toute l'eau a été chassée de la substance, on cesse de chauffer, et on laisse circuler l'air encore quelques instants dans l'appareil. Après le refroidissement, on démonte l'appareil et on pèse le tube E; l'augmentation de poids de ce tube indique la quantité d'eau contenue dans la substance.

Au lieu de chasser la vapeur d'eau à l'aide du courant d'air produit par un gazomètre, on peut aussi chauffer la substance dont on veut doser l'eau avec du carbonate de plomb bien sec, dont l'acide carbonique, en se dégageant au rouge, produit le même effet. On introduit le mélange dans un tube de verre vert fermé par un bout, et contenant déjà de *c* en *d* (*fig.* 124) du carbonate de plomb préalablement chauffé jus-

Fig. 124.

qu'à ce qu'il commence à se décomposer, et conservé pour cet usage dans des flacons bien bouchés. De *d* en *e* se trouve la substance à analyser,

mêlée intimement avec du carbonate de plomb. De *e* en *f* on place du carbonate de plomb pur. On adapte à ce tube, au moyen d'un bon bouchon *f* desséché à l'étuve, le tube *g* contenant du chlorure de calcium après l'avoir pesé avec soin. Pour calciner le mélange, on place le tube sur la grille *ab*, et on le chauffe de *f* en *c* en l'entourant de charbons ardents. Durant toute l'opération, la partie antérieure de ce tube doit être chauffée assez fortement pour qu'on ne puisse pas le tenir avec les doigts et qu'il ne s'y condense pas d'eau.

USAGES DE L'EAU.

Les usages de l'eau sont nombreux et variés.

Tout le monde sait que l'eau est un des éléments nécessaires à la vie des animaux et des végétaux. Nous avons vu quelles sont les qualités que doivent réunir les eaux dont on fait usage pour la boisson.

La plupart des eaux minérales sont employées en médecine comme remèdes internes ou externes.

Les eaux dont l'agriculture fait usage appartiennent d'ordinaire à la classe des eaux potables ; elles sont le véhicule des diverses matières qu'on trouve dans les cendres des végétaux et qui paraissent nécessaires à leur développement. L'emploi des eaux séléniteuses ou des eaux calcaires dans les irrigations présente souvent des inconvénients graves, car les racines des plantes se recouvrent d'incrustations qui les rendent moins perméables aux sucs qui doivent servir à leur alimentation. Les eaux stagnantes, de quelque nature qu'elles soient, sont nuisibles à l'agriculture, et, de plus, à l'hygiène : on sait, en effet, que les contrées marécageuses sont généralement malsaines. Certains sols très-humides seraient tout à fait impropres à la culture, si l'on n'y creusait des canaux destinés à recueillir et à faire écouler les eaux dont ils sont imprégnés. (Voy. l'article *Drainage*, dans les notions de chimie agricole qui se trouvent à la fin de cet ouvrage.)

Des expériences comparatives faites récemment sur des eaux employées à l'irrigation des prairies dans les Vosges ont prouvé que l'*action fertilisante* de ces eaux est proportionnelle à la quantité d'azote contenue dans les matières organiques qu'elles renferment (MM. Chevandier et Salvétat).

Certaines eaux naturelles, les eaux des mers, des sources salées, les eaux des *lagoni*, etc., constituent la matière première d'importantes exploitations. La plupart des eaux naturelles sont employées dans l'industrie pour produire des effets mécaniques, physiques ou chimiques ; pour le plus grand nombre de ces applications, on recherche des eaux aussi pures que possible.

EAU OXYGÉNÉE. = HO^2.

H..... ..	12,50.....	5,88.....	2 vol.
O^2..... ..	200,00.....	94,12.... ...	2 vol.
	212,50	100,00	

HISTORIQUE.

La découverte de l'eau oxygénée, ou bi-oxyde d'hydrogène, qui est due à M. Thenard, remonte à l'année 1818.

Les difficultés nombreuses que présentait cette découverte, et l'intérêt des questions qu'elle a soulevées, la font considérer comme une des plus importantes de la chimie. Elle a ouvert, on peut le dire, une voie nouvelle à la science, en démontrant qu'il existe des corps qui peuvent produire des réactions chimiques par leur seule présence sans rien céder ni rien prendre aux substances dont ils déterminent la décomposition.

PROPRIÉTÉS.

L'eau oxygénée est un corps liquide, incolore, sans odeur ; placée sur la langue, elle fait éprouver des picotements et cause une sensation particulière, désagréable, qui rappelle la saveur de certains sels métalliques. Elle attaque l'épiderme très-promptement et le blanchit ; elle décolore la teinture de tournesol et celle de curcuma.

La tension de sa vapeur est beaucoup plus faible que celle de la vapeur d'eau : aussi peut-on la concentrer assez facilement dans le vide sec.

Exposée à un froid de — 30°, l'eau oxygénée ne se solidifie pas.

Sa densité a été trouvée égale à 1,452 ; elle est donc plus grande que celle de l'eau.

Lorsqu'on verse de l'eau oxygénée dans de l'eau ordinaire, elle tombe immédiatement au fond de ce liquide, où elle se dissout ensuite en toutes proportions.

Exposée à l'action de la chaleur, elle donne naissance à de l'eau et à de l'oxygène. Cette décomposition est d'autant plus facile que l'eau oxygénée est plus concentrée ; il suffit d'une température de 20° pour décomposer l'eau oxygénée pure ; mais si on l'étend d'eau de manière que la liqueur ne contienne que sept ou huit fois son volume d'oxygène, elle ne commence à dégager de l'oxygène qu'au-dessus de 50°.

L'eau oxygénée se décompose même spontanément, lorsqu'elle est pure et très-concentrée, en dégageant de l'oxygène. On la préserve de cette décomposition en l'entourant de glace.

La pile décompose l'eau oxygénée comme l'eau ordinaire ; mais elle en sépare deux fois plus d'oxygène.

L'eau oxygénée, mise en contact avec les différents corps, présente une série de phénomènes intéressants qui ont été, de la part de M. Thenard, l'objet d'une étude particulière.

Un certain nombre de corps peuvent décomposer l'eau oxygénée par leur présence seule, en n'éprouvant eux-mêmes aucune altération. Leur action est d'autant plus énergique qu'ils sont plus divisés. Nous citerons principalement l'argent, le platine, l'or, le charbon, le bi-oxyde de manganèse, le plomb, le bismuth, les hydrates alcalins, etc.

Il existe une substance animale qui peut décomposer aussi l'eau oxygénée par sa présence seule, c'est la fibrine. Dans ce cas, la fibrine n'éprouve aucune altération, et l'eau oxygénée se transforme en eau et en oxygène.

Certains corps peuvent décomposer l'eau oxygénée avec explosion : tels sont l'oxyde d'argent, l'acide plombique, le bi-oxyde de manganèse, le platine, l'osmium et l'argent. Pour que cette expérience réussisse, il faut que les corps précédents soient en poudre sèche et très-divisés, et que l'eau oxygénée tombe sur eux goutte à goutte.

L'eau oxygénée, se décomposant avec facilité, dans un grand nombre de circonstances, en eau et en oxygène, doit être considérée comme un oxydant énergique ; aussi plusieurs oxydes, mis en contact avec l'eau oxygénée, peuvent-ils lui enlever la moitié de son oxygène en passant eux-mêmes à un degré supérieur d'oxydation.

M. Thenard a produit au moyen de l'eau oxygénée un certain nombre d'oxydes nouveaux, qui sont : le bi-oxyde de strontium, le bi-oxyde de calcium, le deutoxyde de zinc, le peroxyde de cuivre, le peroxyde de nickel.

Plusieurs corps simples, tels que l'arsenic, le sélénium, le molybdène, le tungstène, le potassium, le sodium, s'oxydent rapidement sous l'influence de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée agit sur plusieurs composés binaires : c'est ainsi qu'elle transforme en sulfates un certain nombre de sulfures, tels que les sulfures de cuivre, d'antimoine, de plomb.

Il peut arriver enfin que plusieurs oxydes mis en contact avec l'eau oxygénée la décomposent, en perdant eux-mêmes leur oxygène en tout ou en partie. Tels sont les oxydes d'argent, de mercure, le minium, l'acide plombique, les oxydes d'or et de platine. Ces décompositions paraissent dues uniquement à l'élévation de température qui a lieu au moment du contact de ces oxydes avec l'eau oxygénée.

Si les métaux et les oxydes tendent en général à dégager l'oxygène de l'eau oxygénée, les acides lui donnent, au contraire, de la fixité. On se fonde sur cette dernière propriété pour conserver l'eau oxygénée et l'évaporer sans qu'elle éprouve de décomposition ; il suffit d'ajouter une trace d'acide sulfurique à la liqueur qu'on doit concentrer dans le vide.

Les acides qui sont décomposés par les corps oxydants sont immédiatement détruits par l'eau oxygénée : tels sont les acides iodhydrique, sulfhydrique, sulfureux.

On voit donc que, dans la plupart des cas, l'eau oxygénée se comporte comme une véritable combinaison d'eau et d'oxygène ; c'est cette propriété qui lui a fait donner son nom.

ANALYSE.

M. Thenard analysa l'eau oxygénée en introduisant une quantité connue de ce corps dans un tube gradué (*fig.* 125), l'étendant d'eau et dé-

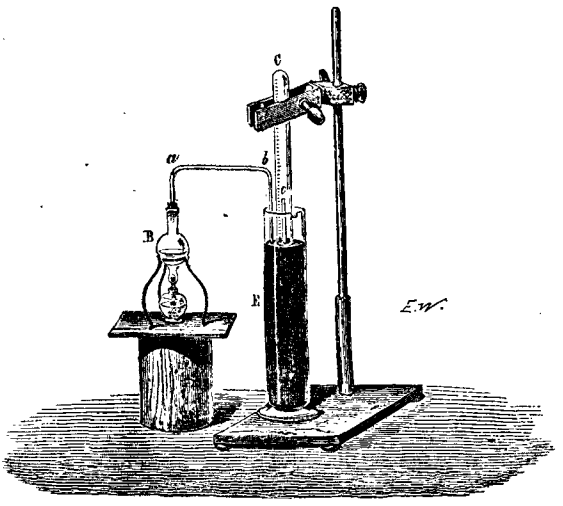


Fig. 125.

C Tube gradué. — E Éprouvette à pied remplie de mercure. — abc Tube abducteur trois fois recourbé et dont l'extrémité libre doit dépasser le niveau du mercure. — B Petit ballon renfermant un poids connu d'eau oxygénée mêlée avec de l'eau pure.

terminant la quantité d'oxygène qu'il dégage, soit sous l'influence de la chaleur, soit par l'action du peroxyde de manganèse ; il reconnut dans plusieurs expériences que l'eau oxygénée contient deux fois plus d'oxygène que l'eau ordinaire, et qu'elle doit être représentée, par conséquent, par la formule HO^2. D'après cette composition, 100 parties d'eau oxygénée fournissent en se décomposant 52,95 d'eau et 47,05 d'oxygène. Cette forte proportion d'oxygène explique la vive effervescence qu'on observe quand on met l'eau oxygénée, même très-étendue, avec des corps qui en opèrent la décomposition.

L'eau oxygénée est le corps le plus riche en oxygène que l'on connaisse ; sa composition centésimale est la suivante :

Oxygène	94,12
Hydrogène	5,88
	100,00

PRÉPARATION.

L'eau oxygénée se produit quand on traite par certains acides quelques peroxydes, tels que le peroxyde de potassium, le bi-oxyde de baryum, etc.

On prépare l'eau oxygénée en dissolvant le bi-oxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique : il se produit du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Cette préparation exige des précautions nombreuses que nous indiquerons sommairement.

On commence par produire le bi-oxyde de baryum en faisant arriver un courant d'oxygène pur et sec sur de la baryte portée à une température d'un rouge sombre. (Voy. la préparation du bi-oxyde de baryum.) L'oxygène est absorbé par la baryte, et il se forme du bi-oxyde BaO^2. On reconnaît que la baryte est saturée d'oxygène lorsque le bi-oxyde, mis en contact avec l'eau, n'en élève plus sensiblement la température. La baryte qu'on emploie dans cette préparation doit être aussi pure que possible.

On introduit dans un verre à expérience, entouré de glace, 2 décilitres d'eau environ, dans laquelle on ajoute assez d'acide chlorhydrique pur et fumant pour dissoudre environ 15 grammes de bi-oxyde de baryum. Si la liqueur acide était trop concentrée, il se dégagerait du chlore.

On pulvérise très-finement dans un mortier d'agate 10 ou 12 grammes de bi-oxyde de baryum que l'on a légèrement humectés, de manière à en former une bouillie claire. On verse peu à peu le bi-oxyde dans la liqueur acide, qui doit être constamment agitée avec une baguette de verre.

Le bi-oxyde de baryum se dissout en produisant de l'eau oxygénée et du chlorure de baryum. L'eau oxygénée que l'on obtient par cette première opération n'est pas concentrée ; c'est une simple dissolution d'eau oxygénée dans un grand excès d'eau.

Pour augmenter la proportion d'eau oxygénée dans la liqueur, on pourrait y verser de l'acide chlorhydrique, et ajouter de nouveau du bi-oxyde de baryum ; mais il se produirait ainsi une quantité considérable de chlorure de baryum qui rendrait difficile la séparation de l'eau oxygénée.

M. Thenard a eu l'idée heureuse de se servir du chlorure de baryum pour régénérer dans la liqueur de l'acide chlorhydrique.

Il suffit, en effet, d'ajouter dans la dissolution contenant le chlorure de baryum un excès d'acide sulfurique ; il se forme ainsi du sulfate de baryte et de l'acide chlorhydrique :

$$BaCl + SO^3,HO = HCl + BaO,SO^3.$$

Si l'on introduit alors dans la liqueur du bi-oxyde de baryum, on peut produire une quantité d'eau oxygénée égale à la première.

En recommençant cette opération une seconde, une troisième et une quatrième fois, et en séparant de temps en temps, au moyen du filtre, le sulfate de baryte précipité, on obtient une liqueur assez chargée d'oxygène.

100 grammes de bi-oxyde de baryum, traités comme nous venons de l'indiquer, donnent une eau oxygénée qui dégage 25 ou 30 fois son volume d'oxygène.

Pour reconnaître la force d'une eau oxygénée, il suffit d'en introduire

au moyen d'une pipette un certain volume dans un tube gradué rempli de mercure, et d'y faire passer une petite boulette faite avec de la colle de farine et du peroxyde de manganèse finement pulvérisé ; l'eau oxygénée se décompose aussitôt et dégage de l'oxygène dont le volume indique le degré de concentration de l'eau oxygénée.

Lorsque la liqueur a été oxygénée à plusieurs reprises, on y verse, pour 100 parties de bi-oxyde de baryum employé, 2 ou 3 parties d'acide phosphorique que l'on sature ensuite par un excès de bi-oxyde de baryum ; l'addition de cet acide a pour but de précipiter la silice et l'alumine, ainsi que le fer et le manganèse, à l'état de phosphates basiques. Afin de rendre la précipitation complète, il est bon d'ajouter à la liqueur un excès d'eau de baryte. Si on laissait dans l'eau oxygénée des oxydes de fer et de manganèse, ces oxydes se déposeraient au moment où l'on concentre l'eau oxygénée et détermineraient sa décomposition.

L'eau oxygénée, étant ainsi préparée, contient encore du chlorure de baryum ; on ajoute de l'acide sulfurique de manière à précipiter toute la baryte, ce qui donne un mélange d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique.

On verse dans la dissolution du sulfate d'argent en quantité strictement nécessaire pour précipiter tout l'acide chlorhydrique ; la liqueur ne doit pas contenir de sel d'argent en excès, ce dont on s'assure au moyen des réactifs ordinaires : il se forme ainsi du chlorure d'argent insoluble et une dissolution qui contient de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique :

$$HO^2 + HCl + AgO,SO^3 = AgCl + SO^3,HO + HO^2.$$

Pour avoir de l'eau oxygénée pure, il suffit d'ajouter de l'eau de baryte dans la liqueur jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit précipité à l'état de sulfate de baryte insoluble.

On sépare le sulfate de baryte par le filtre, et l'on évapore dans le vide. On a soin, dans tout le cours de cette préparation, de comprimer dans une toile d'un tissu très-serré, et préalablement lavée à l'acide chlorhydrique, les différents précipités qui restent sur les filtres, afin de ne pas perdre la liqueur qu'ils retiennent.

L'eau oxygénée, amenée à son maximum de concentration, dégage 475 fois son volume d'oxygène.

On peut abréger ce procédé en se fondant sur ce que le chlorure de baryum est très-peu soluble dans l'acide chlorhydrique, quand la température est suffisamment basse. On opère donc dans un vase entouré d'un mélange de glace et de sel, et l'on sépare de temps en temps par le filtre le chlorure de baryum qui se dépose. Mais, dans ce cas, il faut avoir soin de verser dans la liqueur un léger excès d'acide chlorhydrique concentré, chaque fois que l'on ajoute du bi-oxyde de baryum.

Lorsqu'on a précipité les oxydes étrangers au moyen de l'acide phosphorique, comme nous l'avons dit précédemment, il ne reste plus que

du chlorure de baryum, de l'eau, de l'eau oxygénée et de la baryte ; on sature exactement cet excès de base par de l'acide chlorhydrique ; puis on ajoute du sulfate d'argent en proportion telle, que tout le chlorure de baryum soit transformé en chlorure d'argent et en sulfate de baryte. Ces deux composés insolubles étant séparés par une dernière filtration, il ne reste plus qu'à évaporer la liqueur dans le vide.

On peut aussi préparer l'eau oxygénée en traitant du bi-oxyde de baryum par de l'acide fluorhydrique étendu, et entouré de glace : il se forme du fluorure de baryum qui est insoluble, et de l'eau oxygénée :

$$HFl + BaO^2 = BaFl + HO^2.$$

Ce procédé, d'ailleurs très-expéditif, ne donne peut-être pas de l'eau oxygénée aussi pure que celle qui est préparée par le procédé de M. Thenard, que nous avons décrit en premier lieu (Pelouze).

USAGES.

M. Thenard a proposé d'employer l'eau oxygénée en dissolution très-étendue pour restaurer les tableaux anciens, qui sont en général noircis par des émanations sulfureuses. Les taches noires qui se trouvent sur les vieux tableaux sont produites par de l'acide sulfhydrique, qui, en réagissant sur le carbonate de plomb (céruse) contenu dans les couleurs, a formé du sulfure de plomb. Ce sulfure traité par l'eau oxygénée se change en sulfate de plomb qui est aussi blanc que le carbonate de plomb ; on comprend donc qu'un tableau noirci par le sulfure de plomb blanchisse quand on le soumet à l'action de l'eau oxygénée. L'expérience, tentée sur un dessin de Raphaël, a complétement réussi ; l'eau oxygénée était très-étendue, et dégageait par la chaleur huit fois son volume d'oxygène.

La présence du chlorure de baryum dans l'eau oxygénée ne la rendrait pas impropre à la restauration des peintures à l'huile ; on pourrait donc préparer l'eau oxygénée pour cet usage en se bornant à dissoudre du bi-oxyde de baryum dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

L'eau oxygénée a été introduite depuis quelque temps dans la pratique médicale ; on l'administre surtout en lotions à l'extérieur.

AZOTE

ÉQUIVALENT : Az = 175,00.

HISTORIQUE.

L'azote a été découvert, en 1772, par le docteur Rutherford.

En 1773, Lavoisier reconnut qu'il existe à l'état de liberté dans l'air atmosphérique, dont il forme environ les quatre cinquièmes.

PROPRIÉTÉS.

L'azote est un gaz permanent, incolore, inodore; il est impropre à la respiration ; c'est cette propriété qui lui a fait donner le nom d'azote (ἀ privatif, et ζωή, *vie*) ; mais il n'est pas délétère : les animaux ne meurent dans une atmosphère d'azote que faute d'oxygène. Si, prenant deux oiseaux, on fait passer l'un dans une grande cloche pleine d'oxygène et l'autre dans une cloche remplie d'azote (*fig.* 126) on verra le premier continuer de vivre et manifester une sorte de bien-être par des mouvements très-vifs, tandis que l'autre ne tardera pas à tomber asphyxié.

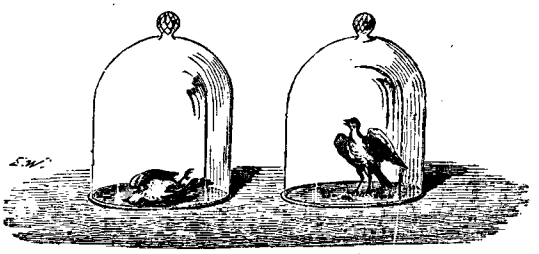


Fig. 126.

L'azote est impropre à la combustion : une bougie allumée que l'on plonge dans une éprouvette remplie d'azote s'éteint aussitôt.

La densité du gaz azote est 0,97200 (MM. Dumas et Boussingault), ou 0, 97137 (M. Regnault). Un litre d'azote pèse 1^{gr},25617.

L'azote et l'oxygène, sous l'action continue des étincelles électriques, se combinent peu à peu et donnent des vapeurs rutilantes. Priestley ayant cherché l'effet qui serait produit en faisant passer pendant longtemps des étincelles électriques à travers une quantité donnée d'air atmosphérique, reconnut que le volume d'air diminuait et que la teinture de tournesol introduite dans le vase devenait rouge. Cavendish, ayant étudié toutes les circonstances de l'expérience, trouva que les éléments de l'air se combinaient entre eux et qu'en présence de l'eau il se formait de l'acide azotique (AzO^5,HO).

C'est à cette réaction que l'on doit attribuer la présence de l'acide azotique dans les pluies d'orage.

Quand, au lieu d'opérer avec les étincelles ordinaires on se sert des étincelles obtenues lors de la rupture d'un circuit voltaïque, ou mieux, de l'arc voltaïque lui-même obtenu avec un appareil d'induction, ainsi que l'ont fait MM. Fremy et E. Becquerel, on observe des effets qui sont

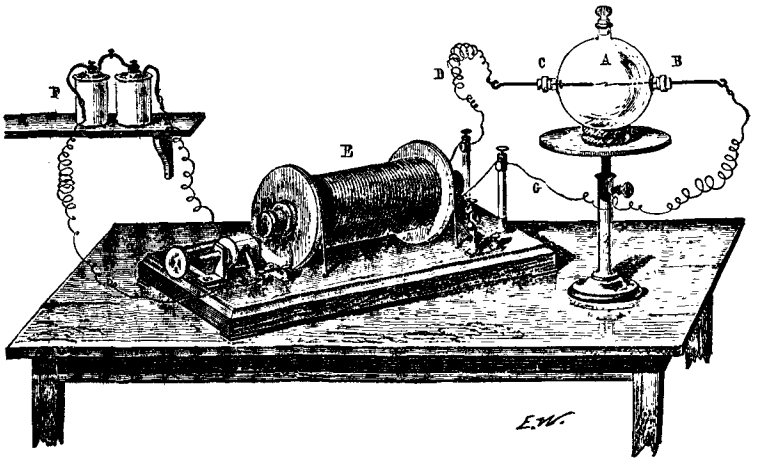


Fig. 127.

beaucoup plus rapidement appréciables. On peut employer alors la disposition suivante (*fig.* 127):

On introduit le mélange d'azote et d'oxygène dans un ballon A ayant trois tubulures avec des bouchons en verre. Les bouchons des tubulures B et C sont traversés par des tiges en platine qui communiquent par les fils D et G avec les deux pôles de l'appareil de Ruhmkorff E. L'électricité est fournie par deux éléments de Bunsen F; les étincelles éclatent dans l'intérieur du ballon entre les extrémités des tiges de platine, et déterminent la combinaison de l'azote avec l'oxygène.

Cette combinaison des deux gaz est une réaction chimique que l'on peut employer pour indiquer la présence de l'azote ; la facilité avec laquelle on obtient la production des vapeurs rutilantes est telle, que lorsqu'on prépare du gaz oxygène et qu'il reste quelques centièmes d'azote, après le passage des décharges électriques la coloration jaune se manifeste aussitôt. Il est possible que l'on puisse même fonder sur cette réaction un procédé de détermination directe de l'azote.

Quand on brûle dans une quantité convenable d'oxygène un mélange de 1 volume d'azote et de 13 ou 14 volumes d'hydrogène, il se produit de l'eau et de l'acide azotique.

L'azote est moins soluble dans l'eau que l'oxygène; l'eau n'en dissout que 0,016 de son volume : ce qui revient à dire que 1 volume d'azote se dissout dans 62 volumes 1/2 d'eau.

L'azote existe dans un grand nombre de matières organiques.

L'azote contenu dans les végétaux provient souvent de l'air. Certaines plantes légumineuses croissant dans une terre exempte de corps azotés, renferment, après le développement, une quantité considérable d'azote qu'elles n'ont pu prendre qu'à l'air atmosphérique (M. Boussingault).

L'azote qui entre dans la composition des matières animales provient de celui que contiennent les aliments ; il résulte, en effet, d'expériences faites sur les animaux à sang chaud, que, dans l'acte de la respiration, l'azote atmosphérique n'est pas sensiblement absorbé.

PRÉPARATION DE L'AZOTE.

On retire, en général, l'azote de l'air atmosphérique.

1° On place sur une cuve à eau un bouchon de liége B qui supporte une petite coupelle de plâtre C contenant un fragment de phosphore enflammé, que l'on recouvre d'une cloche de verre A (*fig.* 128). Le phosphore absorbe, en brûlant, l'oxygène qui se trouve dans la cloche, et l'on obtient de l'azote qui contient encore des traces d'oxygène, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de la vapeur de phosphore.

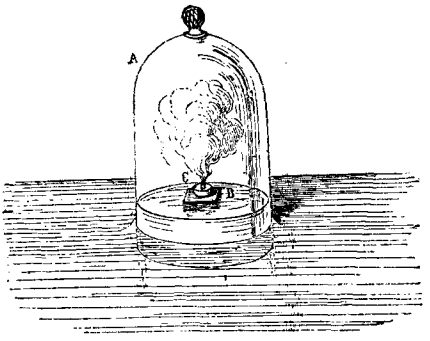


Fig. 128.

Pour débarrasser l'azote de ces différents corps, on absorbe d'abord l'oxygène en y laissant séjourner un bâton de phosphore. La vapeur de phosphore est détruite au moyen de quelques bulles de chlore qui forment du chlorure de phosphore que l'eau décompose aussitôt. On introduit dans la cloche un morceau de potasse qui absorbe l'acide carbonique et le chlore employé en excès. Il ne reste plus qu'à dessécher l'azote au moyen du chlorure de calcium ou de la potasse.

2° On prépare encore l'azote en faisant passer un courant d'air atmosphérique privé d'acide carbonique et de vapeur d'eau sur du cuivre chauffé au rouge qui retient l'oxygène et laisse l'azote pur (*fig.* 129).

On emploie l'appareil suivant :

A est un flacon rempli d'air ; on fait passer cet air, au moyen d'un courant d'eau, dans le tube B, contenant des fragments de potasse qui le débarrassent de son acide carbonique et de son humidité. L'air, traversant ensuite le tube CD, rempli de cuivre chauffé au rouge, perd complétement son oxygène. Le gaz azote pur passe dans la cloche F.

Pour obtenir un écoulement d'eau à vitesse constante, on se sert d'un

flacon de Mariotte G. Cet écoulement, et par suite le courant d'air, doit être assez lent, si l'on veut que l'azote soit pur.

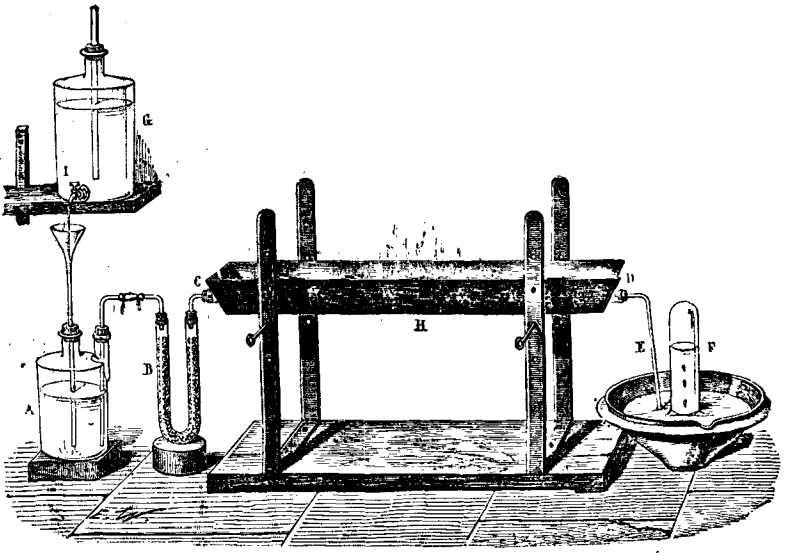


Fig. 129.

Le tube CD est entouré de charbons placés sur une grille de tôle H qu'on emploie souvent pour chauffer les tubes de verre.

3° L'azote peut encore être obtenu en décomposant une dissolution d'ammoniaque au moyen du chlore. L'ammoniaque est un composé d'hydrogène et d'azote, AzH^3, qui, sous l'influence du chlore, se décompose en azote et en acide chlorhydrique :

$$AzH^3 + Cl^3 = 3HCl + Az.$$

Les 3 équivalents d'acide chlorhydrique ne restent pas libres; ils s'unissent à 3 équivalents d'ammoniaque. On a donc en réalité :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3,HCl) + Az.$$

L'expérience se fait en introduisant dans un tube long de 1 mètre, fermé par un bout, une dissolution de chlore qui doit occuper environ les $\frac{1}{10}$ de la longueur du tube : on achève de remplir le tube avec une dissolution d'ammoniaque.

On bouche le tube avec le pouce et on le renverse sur une cuve à eau; la réaction se détermine aussitôt, et l'on voit se dégager des bulles d'azote qui se réunissent dans la partie supérieure du tube.

Quand on veut préparer par ce moyen une quantité considérable d'azote, on se sert d'un flacon B à deux tubulures qui contient une

dissolution d'ammoniaque (*fig.* 130) : l'une des tubulures porte un tube qui plonge dans cette dissolution, et par lequel on fait arriver un courant de chlore ; l'autre porte un tube abducteur par lequel l'azote se dégage.

L'azote que l'on obtient ainsi a presque toujours une odeur piquante

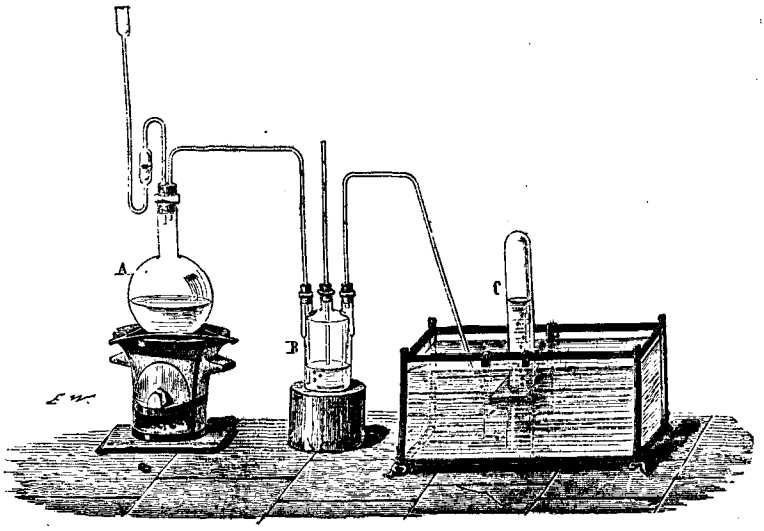


Fig. 130.

qui est due à la présence d'une trace de chlorure d'azote. Pour éviter, autant que possible, la formation du chlorure d'azote, corps éminemment explosif, on doit maintenir l'ammoniaque en excès.

4° On obtient facilement de l'azote exempt de produits nitreux en faisant agir une dissolution d'ammoniaque sur une dissolution de chlorure de chaux du commerce (M. Marchand).

5° On prépare aussi l'azote en chauffant de l'ammoniaque avec de l'acide sulfurique auquel on a fait absorber du bi-oxyde d'azote au contact de l'air. La réaction est représentée par la formule suivante :

$$SO^3,HO + AzO^3 + AzH^3 = SO^3,4HO + 2Az.$$

L'acide sulfurique, qui doit être très-concentré et en grand excès, s'empare de l'eau formée de cette réaction, et l'azote, devenu libre, se dégage.

6° L'azotite d'ammoniaque, dont nous parlerons en traitant des sels ammoniacaux, peut donner aussi de l'azote quand on le chauffe ; il se décompose, dans ce cas, en eau et en azote :

$$AzH^3,AzO^3,HO = 2Az + 4HO.$$

(PELOUZE.)

On peut substituer à l'azotite d'ammoniaque un mélange d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque (Corenwinder). On chauffe dans un ballon de verre un mélange formé de 1 volume d'une dissolution normale d'azotite de potasse et de 3 volumes d'une dissolution concentrée de sel ammoniac. Il se dégage bientôt de l'azote; mais pour l'avoir parfaitement pur, il faut le faire passer, en sortant du ballon, à travers de l'acide sulfurique pour fixer l'ammoniaque qui l'accompagne. La réaction qui s'opère est indiquée dans la formule suivante :

$$\underset{\text{Azotite de potasse.}}{KO,AzO^3} + \underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{AzH^3,ClH} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} + \underset{\text{Eau.}}{4HO} + \underset{\text{Azote.}}{2Az}.$$

On prépare la dissolution normale d'azotite de potasse en faisant passer du gaz nitreux (provenant de la décomposition de 1 partie d'amidon par 10 parties d'acide azotique) dans une dissolution de potasse caustique ayant une densité de 1,38, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue franchement acide ; on y ajoute ensuite un peu de potasse caustique pour la rendre légèrement alcaline.

Quand on a une provision de cette dissolution, la préparation de l'azote est une opération prompte et facile.

Si l'on a besoin d'un courant d'azote longtemps prolongé, on peut employer ce dernier moyen de préparation, ou bien le second ou le troisième qui viennent d'être indiqués.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

HISTORIQUE.

Les anciens considéraient l'air atmosphérique comme un élément. La composition de l'air n'est connue que depuis les travaux de Lavoisier et de Schéele.

Jean Rey avait constaté, un siècle et demi avant Lavoisier, comme on l'a vu ci-dessus à l'article *Oxygène*, que l'étain chauffé au contact de l'air augmente de poids.

Bayen, l'un des contemporains de Lavoisier, remplaçait l'étain par le mercure et arrivait aux mêmes conclusions que Jean Rey.

L'augmentation de poids observée pendant la calcination des métaux n'indiquait pas si l'air était absorbé intégralement ou en partie.

Lavoisier reconnut le premier que l'air atmosphérique se compose de deux gaz, l'oxygène et l'azote, dont l'un seulement, l'oxygène, est absorbé par les métaux.

Nous allons décrire l'expérience mémorable qui conduisit Lavoisier à la découverte de la composition de l'air atmosphérique.

Lavoisier introduisit du mercure dans un matras dont le col très-long, recourbé en S, s'engageait sous une cloche graduée placée sur une cuve à mercure (*fig.* 131).

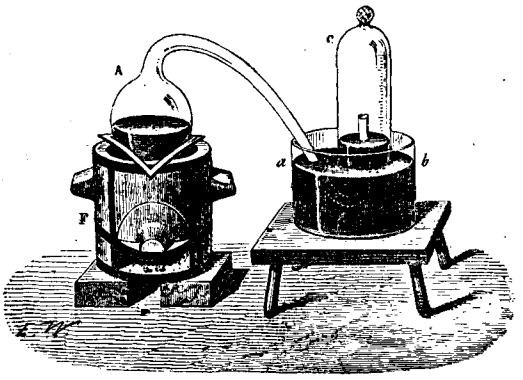


Fig. 131.

A Matras à long col recourbé en S. — *c* Cloche graduée sur une cuve à mercure. — *ab* Bain de mercure.

La disposition de cet appareil lui permit de déterminer avec précision :

1° Le volume d'air sur lequel il opérait;

2° Le volume de gaz absorbé pendant l'opération ;

3° Celui du gaz restant.

Il chauffa le mercure jusqu'à l'ébullition pendant cinq jours consécutifs, et, bien qu'il eût reconnu qu'après ces cinq jours le volume d'air contenu dans la cloche n'éprouvait plus de diminution, il continua encore l'expérience pendant plusieurs jours, après lesquels il laissa refroidir l'appareil, et constata que 100 volumes d'air avaient été réduits à 73 volumes.

Une substance rouge cristalline s'était formée à la surface du mercure; cette substance était du peroxyde de mercure.

Lavoisier s'assura que le gaz qui restait dans la cloche avait des propriétés entièrement opposées à celles de l'air atmosphérique; qu'il était impropre à la combustion et à la respiration : ce gaz était l'azote.

Il introduisit ensuite dans une petite cornue le peroxyde de mercure

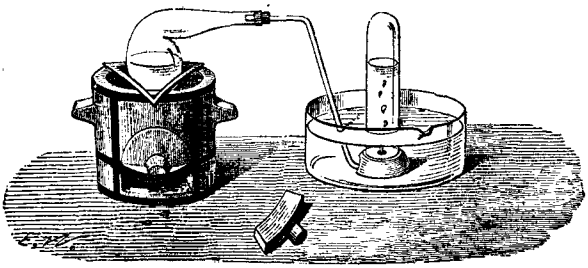


Fig. 132.

qui s'était formé à la surface du mercure (*fig.* 132), le chauffa jusqu'au rouge naissant, et vit qu'il se décomposait en mercure métallique et en

un gaz qui était, comme il l'a dit, *beaucoup plus propre que l'air atmosphérique à entretenir la combustion et la respiration des animaux*. Ce gaz était l'oxygène.

Lavoisier avait donc retiré de l'air atmosphérique deux gaz différents : l'un entretenant la combustion et la respiration, l'oxygène; l'autre impropre à la combustion et à la respiration, l'azote.

Après avoir décomposé l'air atmosphérique, il voulut le reconstituer en mélangeant les deux gaz qu'il en avait extraits.

Il reconnut que l'azote qui restait dans la cloche graduée, mélangé à l'oxygène provenant de la calcination de l'oxyde de mercure formé pendant l'opération, produisait un gaz absolument pareil à l'air atmosphérique.

Tandis que Lavoisier exécutait ses expériences sur la composition de l'air, Scheele arrivait, de son côté, aux mêmes résultats.

Le chimiste suédois constatait que les sulfures alcalins absorbent un des éléments de l'air (l'oxygène), et laissent un résidu gazeux impropre à la respiration et à la combustion (l'azote).

Les travaux de Scheele ont moins attiré l'attention que ceux de Lavoisier, parce qu'ils ne présentent pas la même évidence; ce qui tient à ce que les sulfures alcalins ne peuvent pas, comme l'oxyde de mercure, restituer facilement l'oxygène qu'ils ont absorbé.

Nous ferons observer que les procédés de Lavoisier et de Scheele, si remarquables d'ailleurs, laissent à désirer sous le rapport de la précision.

Ainsi, dans leurs analyses de l'air, ces deux chimistes trouvaient plus de 27 pour 100 d'oxygène, tandis que l'air n'en contient réellement que 21. Leurs procédés ont été perfectionnés dans ce siècle et amenés à une exactitude presque rigoureuse.

Nous examinerons successivement les procédés employés aujourd'hui pour doser les principes constituants de l'air atmosphérique ; on peut les ramener tous à deux méthodes principales.

La première méthode consiste à introduire dans un volume connu d'air atmosphérique des corps pouvant absorber l'oxygène à froid ou à chaud, tels que le phosphore, l'hydrogène, les métaux, etc. La diminution de volume éprouvée par l'air atmosphérique indique la proportion d'oxygène qu'il contient ; le résidu gazeux donne l'azote.

La seconde méthode consiste à faire passer de l'air sur un corps avide d'oxygène, qui le fixe et en donne la proportion par l'augmentation de poids qu'il éprouve ; l'azote est ensuite dosé, soit par une pesée, soit par une mesure de volume.

ANALYSE DE L'AIR PAR LE PHOSPHORE.

On évalue très-approximativement la quantité d'oxygène contenue dans l'air atmosphérique à l'aide du phosphore, qui absorbe l'oxygène et laisse l'azote.

On mesure d'abord une certaine quantité d'air dans un tube gradué

dans lequel on introduit ensuite un bâton de phosphore (*fig.* 133). La réaction se fait, en général, à la température de 15 à 20°, et n'est

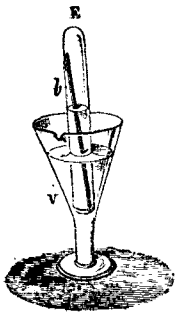


Fig. 133.

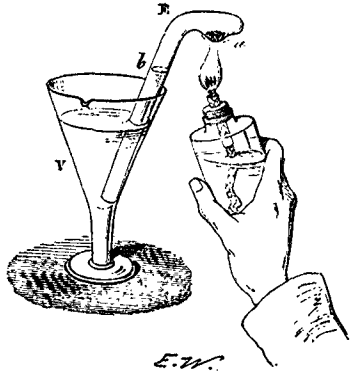


Fig. 134.

terminée qu'au bout de quelques heures, ce que l'on reconnaît en mesurant le résidu gazeux à deux ou trois reprises différentes et s'assurant qu'il ne change plus. La diminution de volume donne la proportion de l'oxygène, et le résidu celle de l'azote.

On analyse quelquefois l'air atmosphérique en employant le phosphore à chaud (*fig.* 134). On commence par mesurer exactement un certain volume d'air dans un tube gradué ; on le fait passer dans une cloche courbe E remplie d'eau ; on introduit ensuite un petit fragment de phosphore dans le renflement *a* que porte la cloche à sa partie supérieure, et l'on chauffe le phosphore d'abord avec précaution pour le faire fondre, et ensuite plus fortement, de manière à déterminer la production de vapeurs de phosphore qui viennent se condenser à la surface *b* de l'eau ; on laisse alors refroidir la cloche, on fait passer le résidu gazeux dans un tube gradué, et la diminution de volume indique la quantité d'oxygène qui se trouvait dans l'air soumis à l'analyse.

L'analyse de l'air par le phosphore n'est pas toujours exacte, mais elle est d'une exécution facile et suffit pour les expériences approximatives.

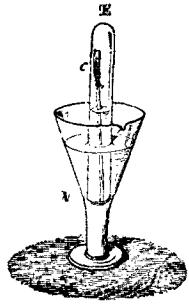


Fig. 135.

EMPLOI DES DIFFÉRENTS CORPS AVIDES D'OXYGÈNE POUR L'ANALYSE DE L'AIR.

On peut analyser l'air atmosphérique au moyen d'une lame de cuivre recouverte d'acide sulfurique étendu (*fig.* 135) ; le cuivre s'oxyde sous l'influence de l'acide, absorbe l'oxygène et laisse l'azote (Gay-Lussac). L'expérience se fait dans un tube gradué E où l'on introduit la lame de cuivre *c* qui plonge en partie dans une eau

rendue acide par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique.

Le plomb métallique, le protoxyde de fer, peuvent également servir à absorber l'oxygène de l'air. On a proposé l'emploi d'un mélange de 2 parties de potasse caustique et de 5 parties de sulfate de fer cristallisé; ces deux matières sont délayées avec de l'eau (M. Dupasquier.)

Un grand nombre de matières organiques absorbent l'oxygène en présence des alcalis : tels sont l'hématine, l'acide gallique, etc. On peut employer une dissolution d'extrait de campêche dans la potasse pour analyser l'air atmosphérique (M. Chevreul).

On a proposé récemment, dans le même but, l'emploi d'un mélange d'acide pyrogallique et de potasse en dissolution concentrée (M. Liebig).

M. Doyère a fait un grand nombre d'analyses d'air atmosphérique au moyen du protochlorure de cuivre ammoniacal. Ce réactif, agité au contact de l'air, absorbe rapidement l'oxygène. On peut aussi se servir du sulfite de protoxyde de cuivre ammoniacal.

M. Doyère a fait usage d'un appareil qui permet d'agiter le gaz à analyser au contact du réactif absorbant, sans qu'on ait à craindre aucune perte. L'éprouvette pleine de gaz est placée sur une cuve à mercure très-étroite mais d'une grande profondeur (*fig.* 136); on engage sous cette éprouvette l'extrémité *l* de la pipette représentée figure 137, dont les différentes parties, toutes de verre, sont soudées les unes aux autres. Cet instrument est fixé sur une monture de bois qui le rend moins fragile. La boule B contient du mercure et du protochlorure de cuivre dans sa partie supérieure; la branche *ikl* est complétement remplie de mercure : on y parvient en aspirant par la branche qui est au-dessus de la boule A, l'extrémité *l* plongeant dans le mercure; on fait passer ensuite, en aspirant de la même manière, le gaz de l'éprouvette dans la boule B. La branche *ikl* étant retirée du mercure, on agite l'appareil, et lorsque l'absorption de l'oxygène est complète, on fait repasser le gaz de la boule B dans l'éprouvette. A cet effet, on plonge de nouveau la branche *ikl* dans la cuve à mercure; on aspire par l'autre extrémité, de manière à faire monter le mercure aussi haut que possible dans la boule A ; on ferme aussitôt l'orifice avec le doigt, qu'on soulève ensuite peu à peu, de manière à laisser redescendre la colonne de mercure : le gaz est ainsi

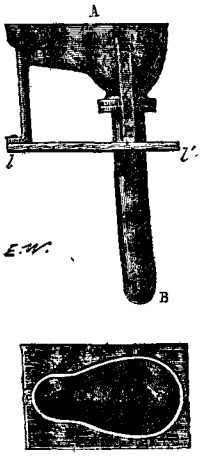


Fig. 136.

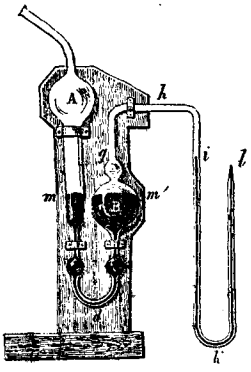


Fig. 137.

repoussé dans la branche *ikl*, et, de là, dans l'éprouvette placée sur la cuve à mercure.

ANALYSE DE L'AIR PAR L'HYDROGÈNE.

On détermine exactement la quantité d'oxygène que l'air contient, en le faisant détoner avec un excès d'hydrogène.

Cette analyse est fondée sur les principes suivants : lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent pour former de l'eau, et il se fait une diminution de volume, une *absorption*, dont le tiers représente exactement la proportion d'oxygène contenue dans le mélange gazeux, car l'expérience prouve que l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

Pour faire l'analyse de l'air au moyen de l'hydrogène, on devra donc mesurer exactement, dans un tube gradué, un certain volume d'air atmosphérique, le mêler avec un excès d'hydrogène, faire passer dans le mélange une étincelle électrique, et déterminer la diminution de volume que le mélange a éprouvée après la détonation.

On emploie d'ordinaire pour une analyse de ce genre un instrument qui porte le nom d'*eudiomètre*.

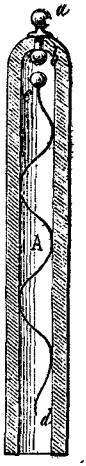


Fig. 138

Comme l'eudiomètre est employé fréquemment en chimie, non-seulement pour analyser l'air, mais encore pour faire l'analyse d'un grand nombre de gaz, nous donnerons ici la description des principaux eudiomètres employés dans les laboratoires.

L'eudiomètre le plus simple et le plus usité est celui qui porte le nom d'*eudiomètre à mercure* (*fig.* 138).

Il se compose d'un tube de verre A d'une épaisseur de 6 à 8 millimètres ; une tige de fer *ab*, terminée à chacune de ses extrémités par un bouton, est solidement mastiquée à la partie supérieure du tube, et sert à transmettre l'électricité dans l'espace occupé par le gaz. Un fil de fer contourné en spirale *cd*, et terminé par une boule *c*, est placé dans l'intérieur du tube et communique avec le sol par le mercure de la cuve, de sorte que si l'on touche la boule supérieure avec le plateau d'un électrophore (*fig.* 139) ou avec une bouteille de Leyde (*fig.* 140), l'étincelle partira entre les deux boules intérieures.

Lorsqu'on veut se servir de cet eudiomètre, on retire la spirale, on emplit l'instrument de mercure en évitant la présence des bulles d'air adhérentes aux parois, on y introduit le mélange gazeux, mesuré avec soin ; puis on y fait monter le fil métallique jusqu'à ce que la boule se trouve à quelques millimètres de la tige de fer qui est fixée à la partie supérieure. Le mélange gazeux doit occuper à peu près le tiers du volume du tube.

On ferme alors l'ouverture inférieure de l'eudiomètre avec un bouchon de fer à vis ou même avec le doigt, pour éviter que le gaz, qui se dilate

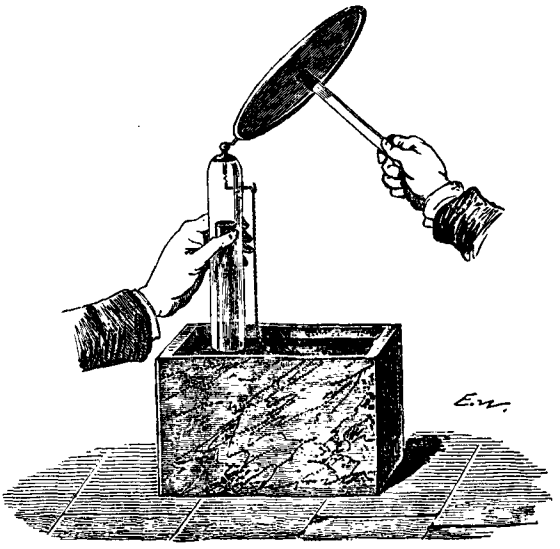


Fig. 139.

au moment de la détonation, ne sorte de l'appareil, et l'on fait passer

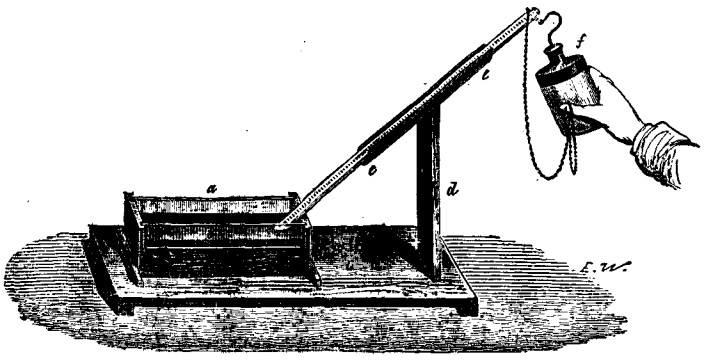


Fig. 140.

l'étincelle électrique. Il se produit dans l'intérieur du tube une lueur très-vive, et le mercure remonte pour remplir le vide formé, dès qu'on ouvre le tube à sa partie inférieure.

Pour apprécier l'absorption produite, on fait passer le résidu gazeux dans un tube gradué (*fig.* 141), et l'on compare son volume à celui du mélange gazeux avant la détonation.

Quelques eudiomètres sont divisés en parties d'égales capacités, ce qui permet de mesurer les gaz dans l'instrument même avant et après la

détonation et évite les transvasements de gaz ; mais ces graduations sont rarement exactes, et présentent en outre l'inconvénient de diminuer la résistance du tube.

L'appareil que nous venons de décrire ne peut servir dans les analyses que l'on se propose d'exécuter sur l'eau. Nous avons dit, en effet, que

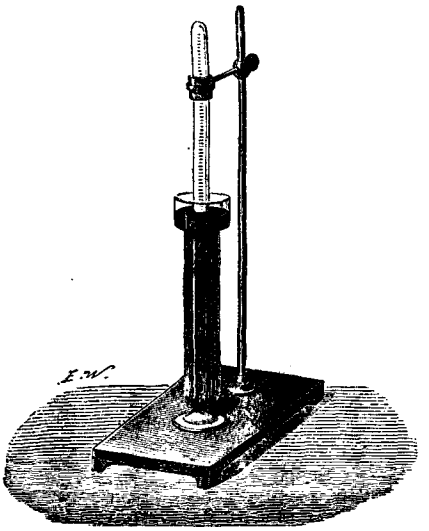


Fig. 141.

son ouverture inférieure reste fermée. Or, après la condensation de la vapeur d'eau, il se forme nécessairement un vide dans l'intérieur du tube, qui détermine le dégagement de l'air tenu en dissolution dans l'eau, augmente le résidu gazeux et induit en erreur sur son volume.

Pour analyser des gaz sur l'eau au moyen de l'appareil précédent, il est donc indispensable de laisser ouverte son extrémité inférieure, et par suite d'opérer sur un volume de gaz assez faible pour qu'au moment de la détonation le gaz ne puisse sortir du tube.

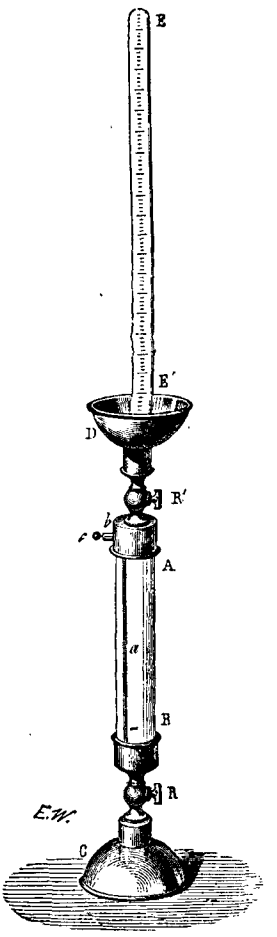


Fig. 142.

On emploie, pour les démonstrations des cours de chimie, un eudiomètre à eau d'une construction particulière et d'un usage assez commode. Cet instrument se compose d'un cylindre AB de verre épais (*fig.* 142), dont les extrémités sont mastiquées dans deux armatures de cuivre munies de robinets R, R'. Pour faire une analyse de gaz, on plonge entièrement l'eudiomètre dans l'eau après avoir ouvert les deux robinets ; quand l'air s'est dégagé, on ferme le robinet R' et l'on retire l'instrument ; on fait ensuite passer dans son

intérieur les gaz que l'on a mesurés au moyen du tube gradué EE′ qui peut être séparé de la cuvette D à laquelle il n'est réuni que par une monture à vis. L'armature inférieure de l'instrument porte un entonnoir C qui facilite l'introduction des gaz. On fait passer alors une étincelle électrique dans l'intérieur de l'eudiomètre au moyen de la tige métallique *c* renfermée dans un tube de verre *b* qui l'isole de la monture de cuivre; l'étincelle éclate entre l'extrémité intérieure de cette tige et l'armature métallique, qui communique avec le sol par l'intermédiaire d'une lame de cuivre *a* appliquée sur AB. Pour mesurer le résidu gazeux, il suffit de le faire passer dans le tube EE′ qu'on remplit d'eau et qu'on visse au fond de la cuvette D également remplie d'eau.

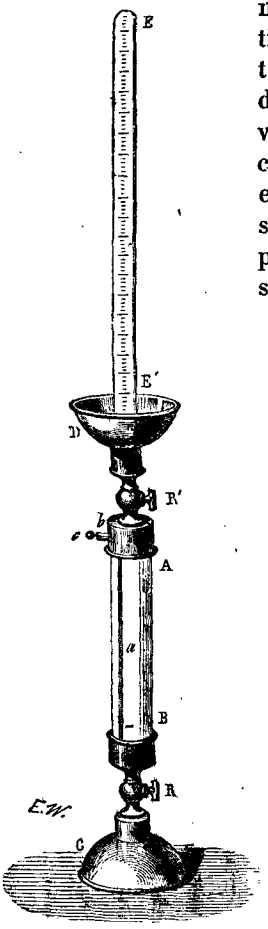


Fig. 142.

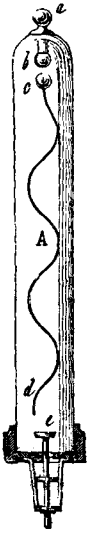


Fig. 143.

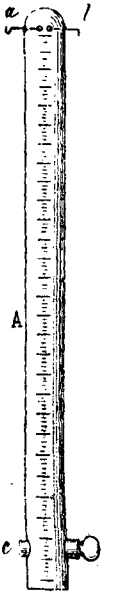


Fig. 144.

On voit que l'emploi de cet instrument présente les inconvénients cités plus haut : si le robinet R reste ouvert au moment de la détonation, les gaz peuvent sortir de l'appareil; si ce robinet reste fermé, les gaz dissous dans l'eau peuvent se dégager après la détonation et s'ajouter au résidu gazeux.

On doit à Gay-Lussac un perfectionnement au moyen duquel la perte de gaz et le dégagement de l'air de l'eau deviennent impossibles.

La partie inférieure de l'*eudiomètre de Gay-Lussac* porte une fermeture à soupape *e*, qui permet à l'eau de rentrer dans l'intérieur du tube dès que le vide tend à s'y former, et qui se ferme au moment de la détonation (*fig.* 143).

L'*eudiomètre de M. Mitscherlich* (*fig.* 144) se compose d'un tube de verre épais A, long de 40 à 50 centimètres, fermé à l'une de ses extrémités, ouvert à l'autre, et divisé en parties d'égales capacités. Près de son extrémité supérieure, on a percé deux trous en face l'un de l'autre, dans lesquels deux fils de platine *a* et *b* se trouvent solidement mastiqués, et à une distance telle qu'une étincelle puisse traverser facilement l'espace qui les sépare. L'extrémité de chacun de ces fils, qui se trouve

en dehors de l'eudiomètre, est courbée en crochet, pour qu'on puisse y attacher une chaîne métallique.

Un peu au-dessus de l'orifice du tube, on a percé deux trous dans lesquels s'adapte exactement un bouchon à l'émer *c* destiné à fermer le tube au moment de la détonation.

M. Bunsen a modifié la disposition des fils de platine, de telle sorte qu'ils ne puissent plus être dérangés de leur position quand on nettoie l'instrument ou qu'on le remplit de mercure. Il les a recourbés à l'intérieur de l'eudiomètre (*fig.* 145) de manière qu'ils s'appliquent exactement sur les parois du verre, et que leurs extrémités se rapprochent de 1 à 2 millimètres. A l'extérieur, l'extrémité des fils est tournée en œillet.

Fig. 145.

Au moyen d'un des eudiomètres que nous venons de

Fig. 146.

décrire, on peut déterminer facilement la composition de l'air.

Supposons, en effet, que l'on ait introduit dans l'eudiomètre 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène (*fig.* 146) ; on y fait passer une étincelle électrique, et il se produit une absorption de 63 volumes dont le tiers, c'est-à-dire 21, représente tout l'oxygène que l'air contient, puisque l'hydrogène a été employé en excès.

Après la détonation, il est resté dans l'eudiomètre 137 volumes d'un mélange gazeux; on y fait passer un excès d'oxygène, 100 volumes, par exemple, et on le fait détoner de nouveau : l'absorption est de 87 volumes ; le résidu est donc de 50 volumes ; il ne contient plus d'hydrogène, et si

l'on introduit dans le résidu un bâton de phosphore qui absorbe tout l'oxygène, il reste 79 parties d'azote.

L'air soumis à l'expérience était donc formé de 21 d'oxygène et de 79 d'azote. Nous négligeons ici la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui sont contenus dans l'air en faible proportion.

L'analyse de l'air au moyen de l'eudiomètre donne des résultats d'une exactitude parfaite, lorsqu'on a le soin de préparer l'hydrogène au moment même où l'expérience doit être faite ; mais si l'hydrogène était conservé pendant quelque temps dans une éprouvette placée sur le mercure, il s'introduirait dans l'éprouvette une certaine quantité d'air qui rendrait l'analyse inexacte.

L'étincelle électrique ne détermine pas la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène dans tous les cas ; si la quantité d'oxygène est considérable par rapport à la proportion d'hydrogène qu'il s'agit de brûler, il reste toujours une portion d'hydrogène qui échappe à la combustion. Il peut même arriver que le mélange ne détone pas. Ce fait ressort clairement du tableau suivant :

Hydrogène employé.	Oxygène employé.	Absorption.	Hydrogène brûlé.	Hydrogène non brûlé.
100 volumes.	200	146	97,4	2,6
100	300	146	97,4	2,6
100	600	146	97,4	2,6
100	900	147	97,4	2,6
100	950	68	45,4	54,6
100	1000	55	36,5	63,5
100	1200	24	16,0	84,0
100	1400	14	9,3	90,7
100	1600	0	0,0	100,0

(Gay-Lussac et de Humboldt.)

Certains gaz s'opposent à la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Quelques centièmes de gaz fluoborique, de gaz acide chlorhydrique, etc., empêchent la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène.

On a reconnu que lorsque la pression diminue jusqu'à n'être plus que $\frac{1}{11}$ de celle de l'atmosphère, l'étincelle électrique n'opère plus la combustion d'un mélange détonant.

Quand on fait l'analyse eudiométrique d'un gaz contenant de l'azote, de l'air atmosphérique, par exemple, il peut arriver que l'azote s'oxyde partiellement sous l'influence de l'étincelle électrique ; il se forme de petites quantités d'acide azotique qu'on retrouve à l'état d'azotate de protoxyde de mercure, quand on opère sur la cuve à mercure. On trouve donc une proportion d'azote trop faible ; mais quand le mélange gazeux a une composition telle que la portion de gaz qui ne brûle pas abaisse suffisamment la température au moment de la détonation, il ne se forme pas d'acide nitrique, et l'analyse est exacte (M. Kolbe).

On remplace quelquefois l'étincelle électrique dans les expériences

eudiométriques par la mousse de platine, dont la présence détermine la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Dans ce cas, on rend l'action de la mousse de platine moins énergique, en la mélangeant avec une certaine quantité d'argile. On forme ainsi de petites boules que l'on fixe à l'extrémité de tiges de fer, et qui peuvent servir indéfiniment, si l'on a le soin de les calciner légèrement avant chaque opération. Ces boules ont l'avantage de déterminer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau, quel que soit l'excès de l'un des deux gaz.

L'emploi du platine est, d'ailleurs, assez restreint dans les analyses des mélanges gazeux, parce que la présence d'un gaz étranger s'oppose presque toujours à l'action du platine divisé sur les mélanges d'oxygène et d'hydrogène.

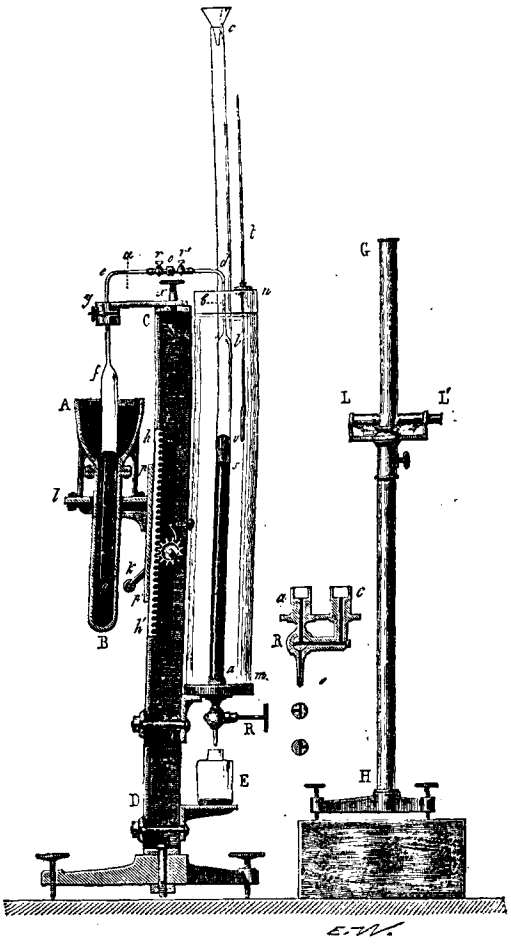


Fig. 147.

On doit à M. Regnault l'invention d'un appareil eudiométrique au moyen duquel on peut atteindre une précision extrême dans l'analyse des gaz. Nous reproduisons textuellement la description que M. Regnault a donnée de cet instrument :

« La figure 147 montre une section verticale faite par un plan perpen-
« diculaire à la face antérieure de l'appareil.

« Cet appareil se compose de deux parties que l'on peut réunir et sé-
« parer à volonté. La première, le *mesureur*, sert à mesurer le gaz dans
« des conditions déterminées de température et d'humidité ; dans la se-
« conde, on soumet le gaz aux divers réactifs absorbants : nous lui don-
« nerons, à cause de cela, le nom de *tube laboratoire*.

« Le mesureur se compose d'un tube *ab* de 15 à 20 millimètres de dia-
« mètre intérieur, divisé en millimètres, et terminé en haut par un tube
« capillaire recourbé *bdr'*. L'extrémité inférieure de ce tube est masti-
« quée dans une pièce
« de fonte *m*, à deux tu-
« bulures *a*, *c*, et munie
« d'un robinet R. Dans
« la seconde tubulure *c*
« est mastiqué un tube
« droit *cd*, ouvert aux
« deux bouts, de même
« diamètre que le tube
« *ab*, et divisé égale-
« ment en millimètres.
« Le robinet R est à trois
« voies; la figure en ré-
« présente trois cou-
« pes, dans les trois
« positions principales
« que l'on peut donner
« à la clef. On peut donc
« établir à volonté les
« communications en-
« tre les deux tubes *ab*,
« *cd*, ou faire commu-
« niquer seulement a-
« vec l'extérieur l'un ou
« l'autre de ces tubes.

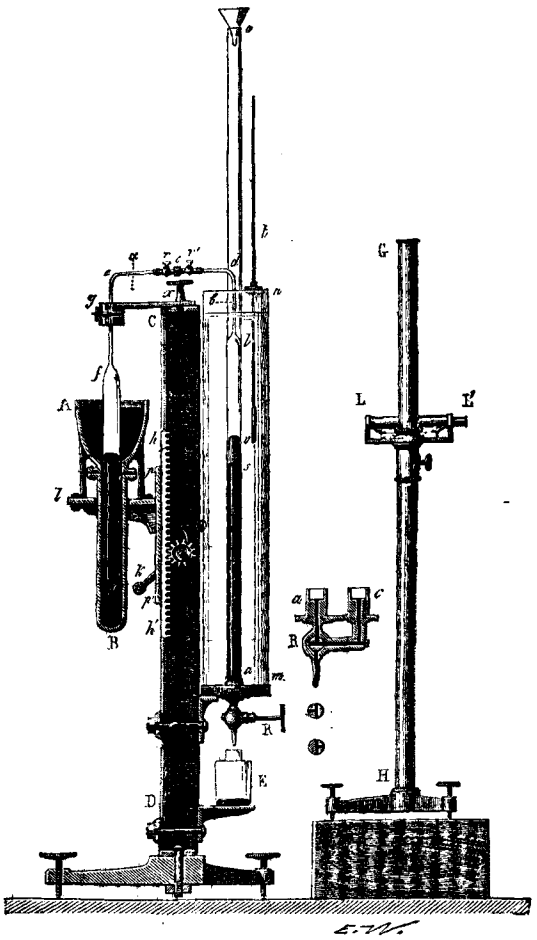
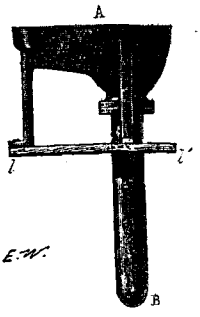


Fig. 147.

« L'ensemble des deux
« tubes verticaux et de
« la pièce de fonte for-
« me un appareil ma-
« nométrique renfermé
« dans un manchon de
« verre cylindrique *mn*
« rempli d'eau, que l'on
« maintient à une température constante pendant toute la durée d'une
« analyse. La température est donnée par un thermomètre *t*. L'appareil
« manométrique est fixé sur un support de fonte CD muni de vis ca-
« lantes.

« Le tube laboratoire se compose d'une cloche de verre *gf* ouverte par
« le bas et terminée en haut par un tube capillaire recourbé *f e r*. Cette
« cloche plonge dans une petite cuve à mercure AB, de fonte de fer, dont
« la figure 148 donne une idée exacte. La cuvette AB est fixée sur une
« tablette *ll'* que l'on peut faire monter à volonté le long du support ver-

« tical CD' au moyen de la crémaillère, qui engrène avec un pignon « denté *hh'*, mis en mouvement à l'aide de la manivelle *k*. Un rochet « permet d'arrêter la crémaillère, et, par suite, « la cuve AB, dans l'une quelconque de ses posi- « tions. Un contre-poids, fixé au rochet, facilite « la manœuvre ; suivant qu'on le tourne d'un côté « ou de l'autre, le rochet engrène ou n'engrène « pas avec le pignon.



« Les extrémités des tubes capillaires qui ter- « minent le laboratoire et le mesureur sont mas- « tiquées dans deux petits robinets d'acier *r*, *r'*, « dont les extrémités rodées s'ajustent exacte- « ment l'une sur l'autre. La jointure est mainte- « nue par un collier *oo'* serré par deux vis, dont « la figure 149 représente le détail.

Fig. 148.

« Le tube laboratoire est maintenu dans une « position verticale invariable au moyen d'une « pince *y* garnie intérieurement de bouchons et « que l'on ouvre ou ferme facilement quand on « veut ôter le tube ou le mettre en place. Le me- « sureur *ab* est traversé, vers *b*, par deux fils de « platine opposés, dont les extrémités s'appro- « chent à une distance de quelques millimètres « à l'intérieur de la cloche, et dont les autres extré- « mités sont fixées avec un peu de cire sur le bord « inférieur du manchon. C'est à l'aide de ces fils « que l'on détermine le passage de l'étincelle électrique dans la cloche ; « l'eau du manchon n'y fait pas obstacle si l'on provoque l'étincelle « avec une bouteille de Leyde.

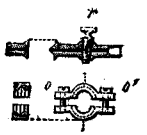


Fig. 149.

« Supposons qu'il s'agisse d'analyser dans cet appareil un mélange « d'air atmosphérique et d'acide carbonique :

« On remplit entièrement le mesureur *ab* de mercure que l'on verse par « le tube *c* : lorsque le mercure s'écoule par le robinet *r'*, on ferme ce « dernier. On remplit également de mercure le laboratoire *gf* : à cet effet, « le tube *gf* étant détaché de la pince *y*, on enfonce ce tube entièrement « dans la cuve AB, le robinet *r* étant ouvert, et l'on aspire avec la bouche « dans un tube de verre muni d'une tubulure de caoutchouc, dont on « applique le bord sur la partie plane de la tubulure *r*. Lorsque le mer- « cure commence à sortir, on ferme le robinet *r*.

« On fait passer alors dans le laboratoire le gaz que l'on veut analyser, « et que l'on a recueilli à cet effet dans une petite cloche. Le transvase- « ment se fait sur la cuve AB elle-même ; il est très-facile à cause de « la forme que l'on a donnée à cette cuve. On met le laboratoire en place « en l'assujettissant avec la pince *y* ; on adapte les deux tubulures *r*, *r'* « l'une sur l'autre ; puis, faisant monter d'un côté la cuve AB et faisant

« couler de l'autre le mercure de l'appareil mesureur par le robinet R, « enfin ouvrant les robinets r, r', on fait passer le gaz du laboratoire « dans le mesureur. Lorsque le mercure commence à s'élever dans le « tube capillaire *fe*, on « ralentit l'écoulement « du mercure par le « robinet R, de façon à « faire monter le mer- « cure très-doucement « dans le tube *f e r*, et « l'on ferme le robinet « r au moment où l'ex- « trémité de la colonne « mercurielle affleure « un repère α tracé sur « la branche horizon- « tale *er*, à une petite « distance de la tubu- « lure r. On amène a- « lors le niveau du « mercure à une divi- « sion déterminée *s* du « tube *ab*, et on lit im- « médiatement, sur l'é- « chelle qui est sur le « tube *c*, la différence « de hauteur des deux « colonnes. L'eau du « manchon a été préa- « lablement agitée à « plusieurs reprises, « dans toute sa hau- « teur, par de l'air que « l'on y souffle à l'aide « d'un tube qui plonge « jusqu'en bas.

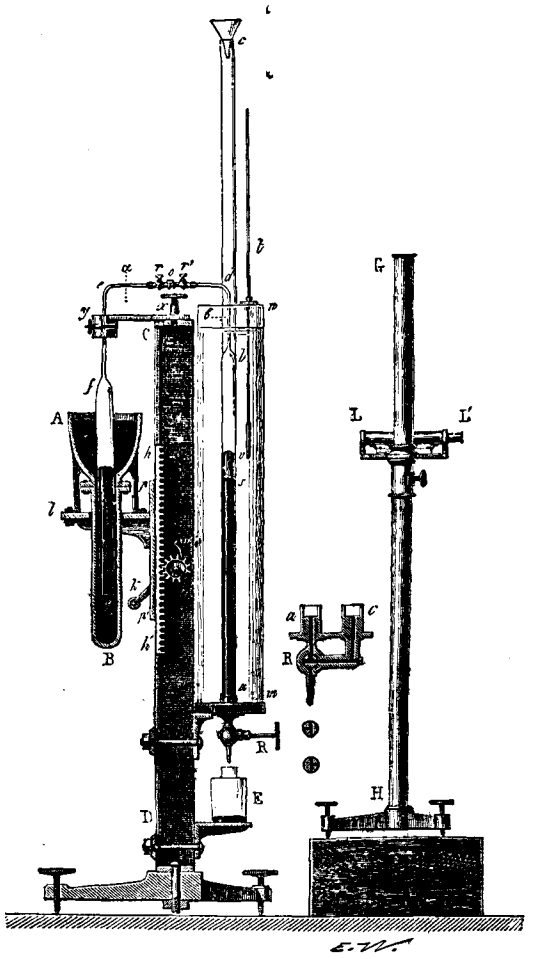


Fig. 147.

« Soient t la température de cette eau, que l'on rendra stationnaire « pendant toute la durée de l'analyse, f la force élastique de la vapeur « aqueuse à saturation pour cette température, V le volume du gaz, H la « hauteur du baromètre, enfin h la hauteur du mercure soulevé ; $H+h-f$ « sera la force élastique du gaz supposé sec. Il est important de donner « à l'eau du manchon une température très-peu différente de celle de « l'air ambiant, qui, d'ailleurs, ne varie pas sensiblement pendant la très- « courte durée de l'expérience ; il n'est pas alors nécessaire de ramener « à 0, par le calcul, la hauteur du baromètre et celle du mercure sou-

« levé dans l'appareil manométrique *b a c*. Le gaz recueilli dans le mesu-
« reur est, d'ailleurs, toujours saturé d'humidité, parce que les parois
« du tube *ab* sont mouillées d'une petite quantité d'eau ; et celle-ci est
« constamment la même, puisque c'est celle que le mercure n'enlève
« pas en montant, lorsqu'on remplit le tube.

« Quand cette mesure est faite, on fait couler de nouveau le mercure
« du robinet R, et l'on ouvre le robinet *r* pour faire passer tout le gaz
« ainsi qu'une colonne de mercure dans le tube *rdb ;* puis on ferme le
« robinet *r'*. On détache alors le laboratoire et l'on y fait monter, à
« l'aide d'une pipette recourbée, une goutte d'une dissolution concen-
« trée de potasse ; on ajuste de nouveau le laboratoire au mesureur ; on
« fait descendre la cuve AB au plus bas de sa course ; puis, après avoir
« versé une grande quantité de mercure dans le tube *c*, on ouvre pro-
« gressivement les robinets *r*, *r'*. Le gaz passe alors du mesureur dans le
« laboratoire, et la petite quantité de dissolution de potasse mouille
« complétement les parois de la cloche. On ferme le robinet *r* lorsque
« le mercure commence à descendre du tube mesureur dans la branche
« verticale *ef* du laboratoire. On attend quelques minutes pour laisser
« agir l'action absorbante de la potasse, puis on fait passer le gaz du la-
« boratoire dans le mesureur, en faisant monter la cuve AB et couler le
« mercure du robinet R. Aussitôt que la dissolution alcaline commence
« à s'élever dans le tube *fe*, on ferme le robinet *r* et l'on détermine le
« mouvement inverse, c'est-à-dire qu'on fait repasser le gaz du mesu-
« reur dans le laboratoire, en faisant descendre la cuve AB et reversant
« du mercure dans le tube *c*. Cette opération a pour but de mouiller de
« nouveau les parois de la cloche *fg* de dissolution de potasse et
« de soumettre le gaz à l'action absorbante de la nouvelle couche de
« potasse.

« On peut répéter ces opérations plusieurs fois si on le juge conve-
« nable ; mais, ordinairement, après la seconde opération, l'acide car-
« bonique est totalement absorbé. On fait alors passer, pour la dernière
« fois, le gaz du laboratoire dans le mesureur, et l'on ferme le robinet *r*
« au moment où le sommet de la colonne alcaline arrive au repère α. On
« ramène le niveau du mercure en *s* dans le tube *ab ;* on mesure la dif-
« férence de hauteur *h'* du mercure dans les deux branches *ab* et *c*, et
« l'on note la hauteur H' du baromètre. Nous supposerons que la tem-
« pérature de l'eau du manchon n'a pas changé ; s'il en était autrement,
« on la ramènerait à la même température *t* par l'addition d'une petite
« quantité d'eau chaude ou froide. On rend d'ailleurs cette tempéra-
« ture uniforme dans toute la hauteur en soufflant de l'air à travers l'eau
« du manchon.

« La force élastique du gaz, dépouillé d'acide carbonique et sec, est donc
« $(H' + h' - f)$; par suite $(H + h - f) - (H' + h' - f) = H - H' + h - h'$ est
« la diminution de force élastique occasionnée par l'absorption de l'acide

« carbonique, et $\frac{H - H' + h - h'}{H + h - f}$ représente la proportion d'acide car-
« bonique contenue dans le gaz supposé sec.

« Il faut maintenant déterminer la proportion d'oxygène qui existe
« dans le gaz restant. A
« cet effet, on détache
« le laboratoire, on le
« lave à plusieurs re-
« prises avec de l'eau.
« On le dessèche d'a-
« bord avec du papier
« Joseph, puis en le
« mettant quelques in-
« stants en communi-
« cation avec une ma-
« chine pneumatique;
« enfin, après l'avoir
« rempli complétement
« de mercure, on l'a-
« dapte au mesureur.
« La cuve AB étant ame-
« née au point le plus
« haut de sa course, on
« fait couler le mercure
« du robinet R; puis,
« ouvrant avec précau-
« tion les robinets *r* et
« *r'*, on fait passer le
« mercure du labora-
« toire dans le tube *ar'*
« du mesureur; on fer-
« me le robinet *r'* lors-
« que l'extrémité de la
« colonne mercurielle
« arrive à un second re-
« père 6 tracé sur la
« branche verticale *bd*.

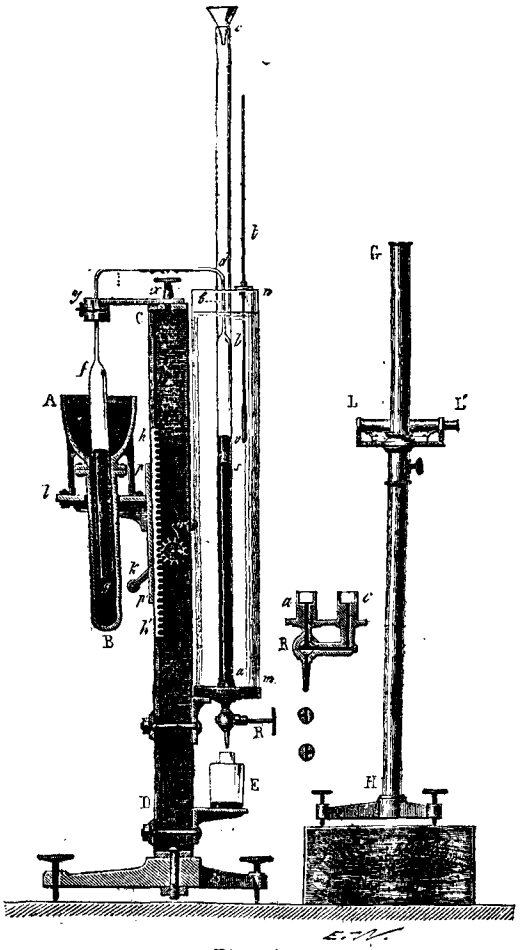


Fig. 147.

« On ramène de nouveau le mercure du mesureur au niveau *m*, et l'on
« détermine la différence de niveau *h''* et la hauteur H'' du baromètre.
« H'' + *h''* — *f* est donc la force élastique du gaz sec; la quantité de
« ce gaz est un peu plus petite que dans la mesure faite immédiatement
« après l'absorption de l'acide carbonique, parce qu'une petite quan-
« tité (environ $\frac{1}{1000}$) a été perdue lorsqu'on a détaché le laboratoire du
« mesureur. Cette petite perte n'a, d'ailleurs, aucune influence sur le
« résultat de l'analyse, puisque nous mesurons de nouveau le gaz.

« Le laboratoire étant de nouveau détaché du mesureur, on y intro-
« duit le gaz hydrogène destiné à brûler l'oxygène ; on fait passer ce gaz
« dans le mesureur, en arrêtant le mercure ascendant au repère *6*. On
« affleure de nouveau le mercure en *m*, on mesure la différence de hau-
« teur h''' des deux colonnes de mercure, et l'on note la hauteur H''' du
« baromètre. $H''' + h''' - f$ est donc la force élastique du mélange de gaz
« hydrogène et de gaz à analyser. Comme il faut un certain temps pour
« que les gaz se mélangent d'une manière parfaite, on ne peut pas opé-
« rer immédiatement la combustion par l'étincelle électrique ; on ob-
« tiendrait le plus souvent une analyse inexacte. Il faut faire passer de
« nouveau le gaz du mesureur dans le laboratoire, y laisser couler même
« par le tube *d ef* un peu de mercure, qui détermine une agitation dans
« le gaz ; enfin, faire repasser le mélange dans le mesureur, en laissant,
« cette fois, le mercure remplir complétement le tube étroit *r'db*, afin
« que tout le volume du gaz soit soumis à la combustion.

« C'est alors qu'on fait passer l'étincelle électrique ; puis, ayant établi
« un excès de pression dans le mesureur *ab*, on ouvre avec précaution
« les robinets *r*, *r'* pour laisser rétrograder la colonne mercurielle dans
« le tube *bcr'* ; on l'arrête lorsqu'elle arrive au repère *6*. On mesure de
« nouveau la force élastique du gaz restant, après avoir affleuré le mer-
« cure en *m* ; $H'''' + h'''' - f$ est alors cette force élastique. Par suite.
« $(H''' + h''' - f) - (H'''' + h'''' - f) = H''' - H'''' + h''' - h''''$ est la force
« élastique du mélange gazeux disparu dans la combustion ; $\frac{1}{3}(H''' - H''''$
« $+ h''' - h'''')$ est la force élastique de l'oxygène contenu dans le gaz sec,
« dont la force élastique est $(H'' + h'' - f)$, et $\frac{1}{3}\,\frac{(H''' - H'''' + h''' - h'''')}{H'' + h'' - f}$
« est la proportion d'oxygène contenue dans le gaz débarrassé d'acide
« carbonique.

« Il est facile d'en déduire la proportion d'oxygène contenue dans le
« gaz primitif.

« L'exemple que nous avons choisi suffit pour montrer comment on
« opère avec cet appareil ; les manipulations sont des plus simples, et
« l'opérateur les exécute sans avoir besoin d'aucun aide ; enfin, l'opéra-
« tion est tellement rapide, que celle que nous venons de décrire exige
« moins de trois quarts d'heure ; encore la plus grande partie de ce temps
« est-elle prise par l'absorption de l'acide carbonique et le nettoyage de
« la cloche après cette opération. Une analyse de l'air, débarrassé d'acide
« carbonique, se fait en moins de vingt minutes.

« Nous remarquerons que, dans cette manière d'opérer, on n'a besoin
« d'aucun jaugeage de capacité, opération qui est toujours fort délicate,
« le volume du gaz est constamment le même, et l'on n'en détermine que
« les forces élastiques. On se contente ordinairement de mesurer les
« forces élastiques du gaz en lisant directement sur les tubes gradués
« *ab*, *c*, les divisions auxquelles correspondent les colonnes de mercure.
« Pour éviter les erreurs de parallaxe, on lit ces divisions avec une lu-

« nette horizontale LL', à l'aide de laquelle on apprécie facilement « le $\frac{1}{10}$ de millimètre. Cette précision est suffisante, mais on en ob- « tiendra une plus grande en faisant les mesures avec un cathétomètre.

« On peut encore se servir autrement du même appareil. Au lieu de « maintenir constant le volume du gaz et de mesurer ses forces élastiques, « on peut faire l'inverse : rendre constante la force élastique et mesurer « le volume. Dans ce cas, le tube *ab* doit être jaugé avec précision; ce « jaugeage est, d'ailleurs, facile à faire avec une grande certitude, et sur « l'appareil monté. Il suffit de remplir le mesureur complétement de « mercure; puis, maintenant constante la température de l'eau qui l'en- « vironne, on fait couler successivement le mercure en mettant le robinet « R dans la position nécessaire pour que le mercure du tube *ab* s'écoule « seul; on pèse le mercure écoulé, et l'on note la division à laquelle le « niveau du mercure affleure, chaque fois, sur l'échelle du tube. »

Nous avons maintenant à faire connaître les différents procédés d'analyse de l'air atmosphérique que l'on doit à MM. Brunner, Dumas et Boussingault.

PROCÉDÉ DE M. BRUNNER.

M. Brunner dose l'oxygène contenu dans l'air en introduisant dans un tube du phosphore qui absorbe l'oxygène et se transforme en acide phosphoreux et acide phosphorique.

Le tube est pesé avant et après l'expérience; la différence de poids donne la proportion d'oxygène absorbé par le phosphore.

Ce procédé diffère des précédents en ce que l'oxygène est apprécié au

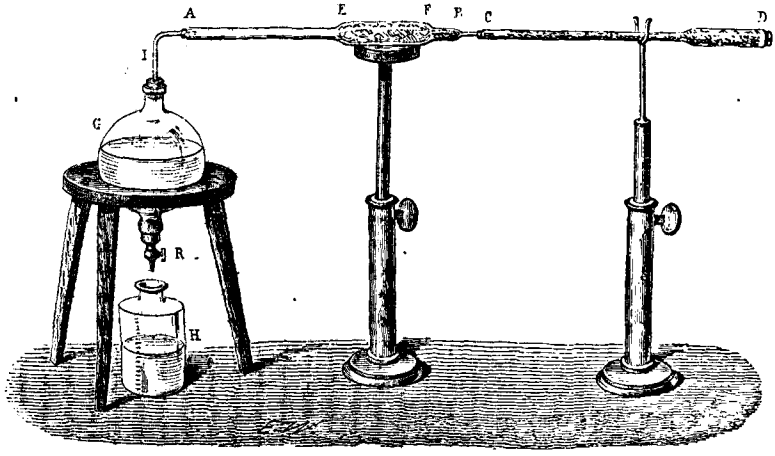


Fig. 150.

moyen de la balance, ce qui évite les erreurs qu'entraîne souvent la mesure des volumes.

L'appareil de M. Brunner se compose (*fig.* 150) d'un tube CD destiné

à retenir l'eau et l'acide carbonique contenus dans l'air atmosphérique. Ce tube est rempli de chaux éteinte et d'amiante humecté d'acide sulfurique, et communique avec un autre tube AB, que l'on peut appeler *tube eudiométrique* et qui est destiné à absorber l'oxygène.

G représente un vase à écoulement, servant d'aspirateur, qui est rempli d'huile.

Le tube eudiométrique AB contient en FB un morceau de phosphore de 1 gramme environ; la partie EF, formée par un tube plus gros, est remplie de coton cardé.

Les différentes parties du tube ID sont réunies entre elles par des montures métalliques mastiquées avec soin.

L'appareil étant disposé comme le représente la figure, on ouvre le robinet R de l'aspirateur et l'on fait écouler environ une centaine de grammes d'huile. On chauffe au même moment le phosphore placé de C en F : ce corps brûle bientôt, et un mélange de phosphore et d'acide phosphoreux se condense sur le coton.

Cette opération préliminaire a pour but de diviser le phosphore et de former de l'acide phosphoreux qui peut retenir facilement l'oxygène en raison de sa grande affinité pour ce gaz. On procède ensuite à l'expérience définitive.

Le tube eudiométrique AB est pesé avec soin; on chauffe légèrement le phosphore pour le faire entrer en fusion, et l'on ouvre le robinet de l'aspirateur.

L'huile doit tomber lentement : on en fait couler moins de 2 litres dans une heure. On reçoit l'huile dans un vase gradué, et son volume, mesuré exactement, fait connaître celui de l'azote.

La densité de l'oxygène, qui est connue, sert à trouver, par le calcul, le volume de ce gaz correspondant à l'augmentation de poids du tube eudiométrique, et l'on compare ce volume à celui de l'azote.

La densité de l'azote étant également connue, on peut transformer avec facilité son volume en poids.

PROCÉDÉ DE MM. DUMAS ET BOUSSINGAULT.

MM. Dumas et Boussingault ont exclu toute appréciation de volume dans l'analyse de l'air atmosphérique, en dosant directement par la balance l'oxygène et l'azote de l'air (*fig.* 151).

L'appareil employé par ces deux chimistes consiste en un ballon vide d'air, communiquant avec un tube plein de cuivre métallique réduit par l'hydrogène, dont le poids a été pris exactement, et qui est garni de robinets permettant de faire le vide dans l'intérieur.

Le cuivre étant chauffé au rouge, on ouvre le robinet par lequel arrive l'air, qui se dépouille de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau en traversant une série de tubes contenant des fragments de pierre ponce

imbibés d'acide sulfurique très-concentré et de la potasse en dissolution concentrée ou en fragments.

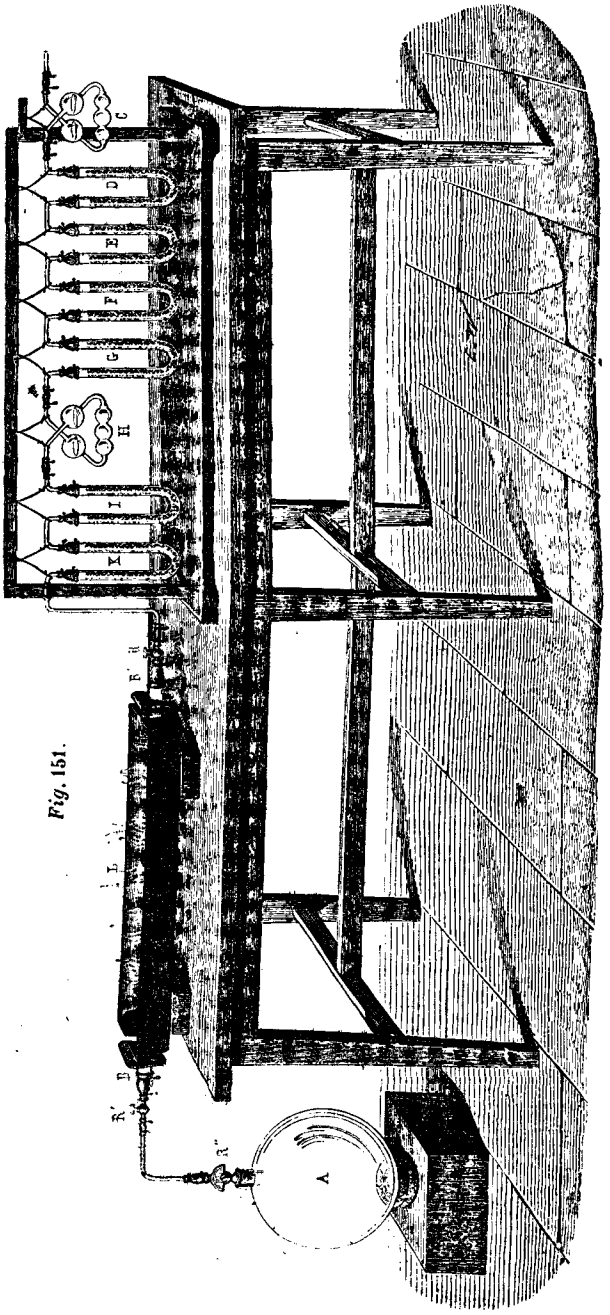


Fig. 151.

L'air se précipite dans le tube et cède aussitôt son oxygène au métal. Au bout de quelques minutes, on ouvre le second robinet, ainsi que celui du ballon, et l'azote passe dans le ballon vide.

Les robinets demeurent ouverts, et à mesure que l'air afflue dans le tube, il y abandonne son oxygène; le gaz qui pénètre dans le ballon est donc de l'azote pur.

Quand le ballon est presque entièrement rempli d'azote, on ferme les robinets. On pèse séparément le ballon et le tube pleins d'azote; on y fait le vide, puis on pèse de nouveau.

La différence de ces pesées donne le poids du gaz azote.

L'oxygène est représenté par l'excès de poids acquis pendant l'expérience par le tube

contenant le cuivre. — Nous donnerons maintenant les détails de l'appareil.

A représente un ballon de 10 à 15 litres de capacité dans lequel on a fait le vide et dont on détermine le poids avec précision.

Ce ballon communique avec le tube eudiométrique BB' de verre réfractaire, rempli de cuivre métallique ; le poids de ce tube doit être déterminé très-exactement.

L'air appelé dans le tube par le ballon A servant d'aspirateur passe d'abord dans un appareil à boules de Liebig C, qui contient une dissolution concentrée de potasse ; les deux tubes en U, D, E, sont remplis de pierre ponce humectée d'une dissolution de potasse ; les deux autres tubes F, G sont pleins de potasse en morceaux.

Ces cinq premiers appareils absorbent l'acide carbonique de l'air.

Le tube de Liebig H contient de l'acide sulfurique récemment bouilli ; les tubes I, K sont pleins de pierre ponce humectée d'acide sulfurique ; ces derniers tubes absorbent complétement l'eau.

Comme la pierre ponce renferme souvent des chlorures en petite quantité, elle pourrait dégager, sous l'influence de l'acide sulfurique, des vapeurs d'acide chlorhydrique qui rendraient l'analyse inexacte ; aussi doit-on d'abord transformer ces chlorures en sulfates, en calcinant la pierre ponce dans un creuset après l'avoir imbibée d'acide sulfurique.

DOSAGE DE L'EAU CONTENUE DANS L'AIR.

L'air atmosphérique contient toujours une certaine quantité de vapeur aqueuse. Pour reconnaître dans l'air la présence de la vapeur d'eau, il suffit de laisser pendant quelque temps un ballon (*fig.* 152) rempli de glace exposé à l'air ; on le voit bientôt se recouvrir extérieurement d'une couche d'humidité qui provient de la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.

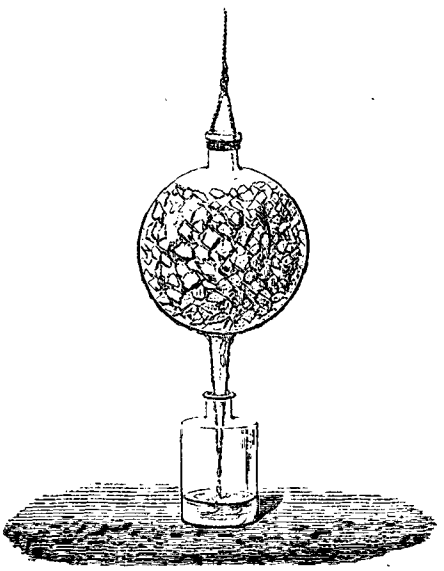


Fig. 152.

Des corps avides d'eau, tels que le chlorure de calcium, la potasse, etc., peuvent servir aussi à constater la présence de la vapeur aqueuse dans l'air.

Ces corps, abandonnés à l'air, augmentent de poids en absorbant une certaine quantité d'eau qui les fait tomber en déliquescence.

Pour déterminer avec exactitude la proportion d'eau que contient l'air, on fait passer lentement un volume connu d'air, par exemple 20 ou 30 litres, au moyen d'un appareil à écoulement A, dans un tube O rempli de filaments d'amiante imprégnés d'acide sulfurique concentré (*fig.* 153). L'acide sulfurique retient seulement l'humidité de l'air et n'absorbe ni l'oxygène, ni l'azote, ni l'acide carbonique.

Le tube a été pesé exactement avant l'expérience ; il est pesé après : l'augmentation de poids fait connaître la proportion d'humidité contenue dans l'air, dont le volume est indiqué exactement par la quantité d'eau qui s'est écoulée.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE CARBONIQUE CONTENU DANS L'AIR.

L'air contient de l'acide carbonique dont on peut constater la présence en abandonnant pendant quelque temps à l'air de l'eau de chaux. L'acide carbonique de l'air, se combinant avec la chaux, produit à la surface de l'eau une couche blanche et cristalline de carbonate de chaux insoluble dans l'eau.

M. Thenard a le premier employé, en 1812, une méthode propre à déterminer avec exactitude la proportion du gaz acide carbonique contenu dans l'air.

Cette méthode consiste à faire le vide dans un ballon de verre d'une

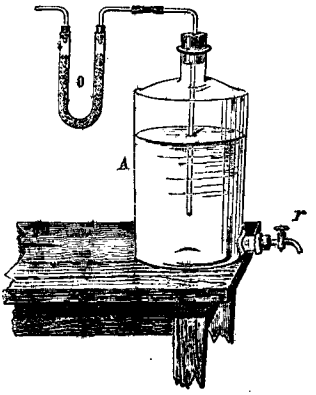


Fig. 153.

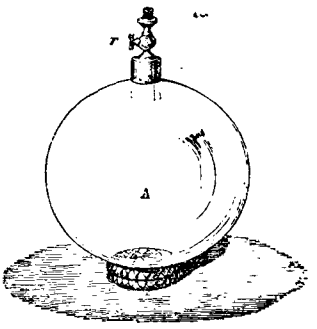


Fig. 154.

grande capacité et à y faire rentrer de l'air dont on absorbe l'acide carbonique par de l'eau de baryte que l'on a mise préalablement dans le ballon (*fig.* 154). Le poids du carbonate de baryte formé donne celui de l'acide carbonique.

Si l'on suppose un ballon de 10 litres dans lequel on a fait dix fois le vide et que l'on a rempli d'air à dix reprises différentes, on aura, en définitive, opéré sur 100 litres d'air, qui contiendront une quantité d'acide carbonique facile à déterminer.

Il résulte des expériences de M. Thenard que l'air ne contient environ que $\frac{4}{1000}$ d'acide carbonique.

Théodore de Saussure, M. Brunner et M. Boussingault ont confirmé les résultats de M. Thenard.

On doit à MM. Brunner et Boussingault une méthode très-simple pour le dosage de l'humidité et de l'acide carbonique, qui consiste à faire passer, à l'aide de l'aspiration produite par l'écoulement d'un liquide, un volume déterminé d'air à travers des tubes absorbants. Les premiers tubes contiennent de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique qui retiennent l'eau ; les derniers tubes renferment une dissolution concentrée de potasse et des fragments de potasse caustique qui absorbe l'acide carbonique. La figure 155 représente la disposition de l'appareil.

V est un vase cylindrique en tôle galvanisée, de 50 à 100 litres de capacité, entièrement rempli d'eau. Il porte le nom d'*aspirateur*. On place sous le vase un bassin pour recevoir l'eau qui doit s'en écouler par le tube à robinet *r*. A la partie supérieure, il a deux tubulures dont l'une reçoit un thermomètre *t*, l'autre un tube à robinet *ab* qui communique avec une série de tubes en U attachés à une traverse de bois. Ces tubes sont reliés entre eux par des bouts de tubes plus étroits et des bandes decaoutchouc.

Les tubes F, E contiennent des fragments de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique; les tubes D, C, B, des fragments de pierre ponce imbibés d'une dissolution concentrée de potasse caustique. Le dernier tube F reçoit un long tube *c* qui sort de la pièce où l'on fait l'expérience et

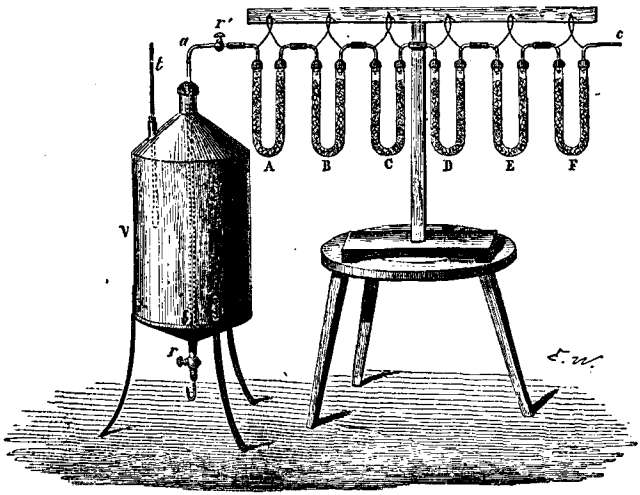


Fig. 155.

va puiser l'air que l'on veut analyser. Le tube A, contenant de la ponce sulfurique, est destiné à empêcher que la vapeur aqueuse de l'aspirateur V n'entre dans le tube B.

Lorsqu'on ouvre les robinets *r* et *r'*, l'eau de l'aspirateur s'écoule, et détermine un appel d'air qui traverse la série des tubes, et laisse toute son humidité dans les tubes F, E, et tout son acide carbonique dans les tubes D, C, B. Ces tubes ayant été pesés avant l'expérience, devront l'être encore après, et ils indiqueront par l'augmentation de leur poids, les deux premiers la quantité de vapeur aqueuse, les trois derniers celle d'acide carbonique enlevée à l'air qui les a traversés. Le volume de l'air analysé est donné par celui de l'eau écoulée. On doit tenir compte de la pression barométrique, de la température et de la force élastique de la vapeur contenue dans l'aspirateur.

EXISTENCE DE L'AMMONIAQUE DANS L'AIR.

Les premières expériences qui prouvent que l'atmosphère contient de l'ammoniaque sont dues à Schéele. Ce fait a été confirmé par plusieurs savants, entre autres par Th. de Saussure, qui observa que du sulfate d'alumine parfaitement pur se transforme en alun ammoniacal par une exposition prolongée au contact de l'air ; il conclut de cette expérience que l'atmosphère renferme constamment une certaine quantité d'ammoniaque.

Dans ces dernières années, on a cherché à fixer la proportion d'ammoniaque contenue dans l'air. M. Græger a fait passer un volume d'air considérable à travers une dissolution étendue d'acide chlorhydrique ; l'ammoniaque formait ainsi du chlorhydrate d'ammoniaque que l'on précipitait ensuite par le bichlorure de platine.

M. Kemp s'est servi d'une dissolution de bichlorure de mercure. La liqueur, après avoir été traversée par une grande masse d'air, fut portée à l'ébullition ; il se forma ainsi un précipité blanc qui retenait toute l'ammoniaque. M. Kemp analysa ce précipité, et de son poids conclut celui de l'ammoniaque.

M. Fresenius répéta les expériences de M. Græger, mais il opéra sur un volume d'air beaucoup plus grand et se mit à l'abri de diverses causes d'erreur. Il obtint des nombres différents pour l'air analysé pendant le jour et pendant la nuit.

Enfin M. Ville a dosé l'ammoniaque au moyen du bichlorure de platine; il a opéré sur un volume d'air très-considérable (55000 litres).

Nous donnons ici les résultats de toutes ces expériences :

M. Græger avait trouvé que l'air contient une quantité d'ammoniaque qui peut être évaluée à 0,000000333 de son poids.

M. Kemp obtint un nombre beaucoup plus considérable, 0,000003880.

M. Fresenius trouva, en moyenne, 0,000000133.

Les expériences de M. Ville l'ont conduit à adopter le nombre 0,00000002241, qui est bien plus faible que les précédents.

EXISTENCE D'UN PRINCIPE HYDROGÉNÉ ET CARBONÉ DANS L'AIR.

Théodore de Saussure a montré le premier qu'il existe dans l'air une substance carbonée autre que l'acide carbonique. Il a introduit dans un eudiomètre de l'air dépouillé d'acide carbonique, ne troublant plus l'eau de chaux; il l'a mélangé avec de l'hydrogène et soumis à l'influence de l'étincelle électrique.

Le gaz, après l'action de l'étincelle, précipitait l'eau de chaux ; il contenait donc une proportion sensible d'acide carbonique, qui ne pouvait provenir que de la combustion d'un corps carburé.

Ces expériences ont été confirmées par M. Boussingault, qui a trouvé qu'indépendamment d'un corps carburé, l'air contient un corps hydrogéné autre que l'eau.

M. Boussingault constata qu'il se produit de l'eau et de l'acide carbonique, en faisant passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, de l'air atmosphérique complétement privé d'eau et d'acide carbonique.

Plusieurs chimistes pensent que ce principe hydrogéné et carboné est peut-être du gaz des marais (C^2H^4), dont il se dégage des quantités considérables dans l'air.

On peut admettre aussi qu'une partie de l'eau et de l'acide carbonique formés dans les expériences précédentes, est due à la combustion des corps solides, de nature organique, dont on constate facilement la présence dans l'air, et qui ne sont retenus qu'incomplétement par les tubes absorbants.

L'air atmosphérique est vicié dans certains cas par des substances de nature inconnue, qui donnent de l'odeur aux brouillards et occasionnent souvent des fièvres et des maladies contagieuses.

L'insalubrité de l'air dans les marais Pontins, les rizières de la Toscane, et dans tous les pays marécageux, ne peut laisser de doute sur l'existence de corps étrangers qui vicient l'air atmosphérique.

Ces substances délétères se développent pendant la putréfaction des matières animales, et paraissent être solubles dans l'eau. L'eau distillée très-pure exhale promptement une odeur désagréable, et devient trouble lorsqu'on la conserve dans un amphithéâtre de dissection (Dupuytren et M. Thenard).

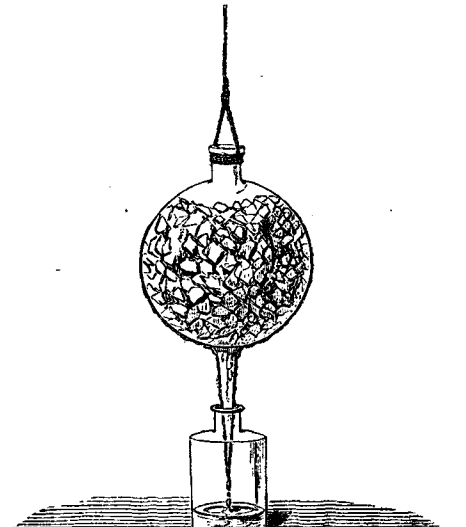


Fig. 156.

L'eau dans laquelle on fait passer de grandes quantités d'air ayant servi à la respiration retient une matière animale particulière, qui se putréfie très-facilement et qui ressemble à de l'albumine impure. On retrouve les mêmes caractères à l'eau qui se condense à la surface d'un ballon de verre rempli de glace (*fig.* 156) et exposé dans un lieu de réunion (M. Smith).

Th. de Saussure, M. Boussingault et plusieurs autres chimistes, ont cherché à déterminer la nature des *miasmes* contenus dans l'air ; mais jusqu'ici leurs recherches sont restées sans résultats. Elles ont fait connaître seulement que les miasmes, étant de nature organique, peuvent être détruits par le chlore.

COMPOSITION DE L'AIR.

En appliquant à l'analyse de l'air les différentes méthodes que nous venons d'exposer, on trouve que l'air contient en volume :

20,80 volumes d'oxygène ;
79,20 — d'azote ;

et en poids :

23,10 parties d'oxygène ;
76,90 — d'azote.

Ces nombres résultent des expériences faites par Gay-Lussac, et par MM. Brunner, Dumas et Boussingault, qui présentent une entière concordance.

Dans les circonstances ordinaires, l'air contient 3 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique, et 6 à 9 millièmes de vapeur d'eau.

Les analyses d'air pris à de grandes hauteurs par Gay-Lussac, celles qui ont été exécutées récemment à Paris par MM. Dumas et Boussingault, et répétées à Berne, à Genève, à Bruxelles, à Copenhague, paraissent établir l'uniformité de constitution chimique de l'atmosphère, quant à la proportion d'oxygène et d'azote qu'elle contient.

Cependant M. Lewy a constaté que l'air recueilli sur la mer du Nord contient en poids 22,6 pour 100 d'oxygène, tandis que l'air ordinaire en contient 23 pour 100. M. Lewy attribue cette différence à ce que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote, et à ce que les animaux qui peuplent les mers ont besoin d'oxygène pour leur respiration. A mesure que ces animaux s'emparent de l'oxygène dissous, la surface de la mer qui est en contact avec l'atmosphère lui enlève une nouvelle quantité d'oxygène.

M. Regnault a fait des analyses comparatives d'un très-grand nombre d'échantillons d'air recueillis en différents points de l'Europe et même dans les contrées les plus lointaines ; il résulte de ces analyses que la composition de l'atmosphère présente des variations généralement très-faibles, qui sont telles que la proportion de l'oxygène oscille entre 20,9 et 21,0 pour 100 parties d'air (en volume). Il arrive cependant quelque-

fois que l'air ne contient que 20,3 d'oxygène, dans des circonstances qui paraissent se présenter plus fréquemment dans les pays chauds.

La proportion de vapeur d'eau que contient l'air est sujette à de grandes variations. Elle dépend en général de la température de l'air et des masses d'eau qui s'évaporent dans certaines localités.

La proportion d'acide carbonique est aussi très-variable. On doit à Th. de Saussure des observations intéressantes sur les causes qui peuvent l'altérer.

Une pluie diminue la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air. En traversant l'atmosphère, l'eau se charge d'acide carbonique et l'entraîne avec elle dans le sol; ce gaz se dégage ensuite à mesure que la terre se dessèche.

Un hiver froid, accompagné de gelées qui dessèchent la terre, augmente la quantité d'acide carbonique de l'air; le dégel la diminue.

Au-dessus des grands lacs, la proportion d'acide carbonique est moindre qu'à la surface de la terre. La différence est de 0,5 sur 10000 parties d'air. La quantité d'acide carbonique augmente dans les lieux habités.

Sur les montagnes très-élevées, la proportion d'acide carbonique est plus considérable que dans les plaines; elle reste la même pendant le jour et pendant la nuit.

Dans les plaines, elle éprouve des variations notables; la proportion d'acide carbonique est plus forte la nuit que le jour de 0,34 sur 10000 parties d'air. Ces changements, qui ont lieu ordinairement dans les premières heures après le lever du soleil, proviennent de la décomposition qu'éprouve l'acide carbonique sous l'influence des rayons solaires par les parties vertes des plantes.

MM. Boussingault et Lewy ont confirmé ces résultats, et se sont assurés que l'air d'une ville contient un peu plus d'acide carbonique que l'air de la campagne. Sur 10000 volumes, l'air pris à Paris contenait 3,190 d'acide carbonique, et l'air pris à Andilly, près Montmorency, seulement 2,989 (1).

(1) M. Boussingault a déterminé approximativement la proportion d'acide carbonique qui se produit à Paris en vingt-quatre heures. Il est arrivé aux résultats suivants :

Par la population	336777 mètres cubes.
Par les chevaux	132370
Bois à brûler	855385
Charbon de bois	1250700
Houille	314215
Cire	1071
Suif	25722
Huile	58401
	2944641 mètres cubes.

En supposant que cette quantité d'acide carbonique se produisit subitement, comme la surface de Paris *intrà muros* est de 34396800 mètres carrés, l'acide carbonique n'occuperait sur cette surface qu'une couche qui n'atteindrait pas une épaisseur de 1 décimètre (0m,0856), et serait immédiatement dissipée par l'air agité qui circule dans la ville.

ANALYSE DE L'AIR CONFINÉ.

Parmi les différentes causes qui font varier la composition de l'air confiné, on doit citer surtout la respiration des hommes et des animaux.

Un homme brûle, par l'effet de sa respiration, tant en carbone qu'en hydrogène, une quantité équivalente à 10 grammes de carbone par heure. L'air sortant des poumons contient en moyenne 4 pour 100 d'acide carbonique (M. Dumas).

La combustion est aussi une des causes de l'altération de l'air. 1 kilog. d'acide stéarique verse en brûlant dans une capacité de 50 mètres cubes près de 4 pour 100 d'acide carbonique.

De nombreux appareils d'éclairage peuvent donc faire varier aussi la composition de l'air.

Les substances organiques abandonnées à l'air se décomposent et transforment l'oxygène de l'air en acide carbonique.

Plusieurs analyses d'échantillons d'air pris à différentes hauteurs dans des amphithéâtres ou des salles de spectacle prouvent que l'acide carbonique s'accumule surtout dans les parties supérieures de ces atmosphères limitées (MM. Lassaigne, Marchand, etc.).

On doit à M. Leblanc un travail complet sur l'air confiné, dans lequel ce chimiste a reconnu que l'oxyde de carbone, qui est un des produits de la combustion du bois et du charbon, est éminemment délétère, et que de petites quantités de ce gaz suffisent pour rendre l'atmosphère irrespirable.

Nous donnerons ici les résultats obtenus par M. Leblanc dans ses intéressantes recherches sur l'air confiné, ainsi que les conséquences qu'il en a tirées :

« 1° Sans vouloir nier que diverses causes ne puissent concourir à ren-
« dre insalubre une atmosphère limitée, il faut reconnaître comme un
« fait d'expérience que la proportion d'acide carbonique, dans les
« lieux habités et fermés, presque toujours appréciable, croît avec le
« degré d'insalubrité, et peut en fournir, pour ainsi dire, la mesure. Plus
« la dose d'acide carbonique s'élève, plus la nécessité du renouvelle-
« ment de l'air doit être considérée comme prochaine. Lorsque cette
« proportion atteint 1 pour 100 par les effets de la respiration, le séjour
« des hommes dans une pareille atmosphère ne saurait se prolonger
« sans exciter bientôt une sensation de malaise prononcée; la ventila-
« tion devient indispensable si l'on veut que la respiration retrouve ses
« conditions normales; toutes choses étant égales d'ailleurs, il ne sem-
« ble pas douteux que la seule présence de l'acide carbonique à cette
« dose dans des lieux fermés ne puisse exercer une influence sensible
« sur l'organisme, surtout si cette action se prolonge pendant quelque
« temps.

« 2° Les expériences de ventilation faites sous la direction de M. Péclet,
« et indépendantes de toute idée théorique préconçue, assignent le nom-

« bre de 6 mètres cubes à 10 mètres cubes pour la ration d'air à fournir « à un homme par heure, si l'on veut maintenir sa respiration dans les « conditions accoutumées (1). C'est là le résultat de nombreux tâ- « tonnements, les assistants de l'enceinte ventilée étant eux-mêmes « établis juges du manque ou de l'excès d'air sous l'influence de dosages « variables.

« L'analyse nous apprend qu'avec un système de ventilation basé sur « une ration d'air de 10 à 20 mètres cubes par heure et par homme, l'air « écoulé de l'enceinte peut encore présenter des proportions d'acide car- « bonique comprises entre 2 et 4 millièmes (2). Tel est le cas de la « Chambre des députés.

« 3° La pureté de l'air dans une enceinte ventilée peut ne pas dépendre « uniquement de la quantité qui afflue dans un temps donné ; le mode « d'accès et de sortie de l'air, par conséquent sa distribution, doit avoir « une influence sur son état chimique ; le système de ventilation conçu « sur les bases les plus larges, et qui opérerait la purification la plus com- « plète, est celui où l'air expiré serait entraîné par un mouvement ascen- « sionnel qui lui interdirait tout retour vers la zone de respiration. Tel « paraît être le principe qui a guidé les constructeurs anglais dans les « dispositions propres à assurer une ventilation efficace à la Chambre des « communes de la Grande-Bretagne ; les orifices d'accès et de sortie de « l'air ont été bien plus multipliés qu'ils ne le sont dans nos salles « ventilées.

« 4° Comme on cherche, en général, à prendre à la température la « moins élevée possible l'air destiné à la ventilation, on aurait intérêt, « sous ce point de vue, à l'aller chercher dans des caveaux situés au- « dessous du niveau du sol. Lorsqu'il s'est agi de discuter les moyens « propres à assurer la ventilation de la Chambre des pairs, M. Talabot « avait même songé à amener l'air des carrières souterraines qui règnent « sous le quartier Saint-Jacques. Si cet ingénieur avait réalisé ce projet, « on conçoit qu'il eût été très-important de s'assurer de la nature de « l'air provenant d'une source semblable, et qui aurait pu déjà contenir « trop d'acide carbonique.

« Je laisse à qui de droit le soin d'apprécier les perfectionnements « dont les procédés de ventilation pourraient encore être susceptibles, « et je me borne à signaler le parti qu'on pourra tirer, ce me semble,

(1) Cette quantité de 6 mètres cubes est précisément le volume d'air nécessaire pour maintenir à l'état de vapeur la totalité de l'eau produite par la transpiration pulmonaire et cutanée.

(2) Souvent il est impossible d'évaluer le renouvellement de l'air dans une enceinte à l'aide de mesures anémométriques, lorsque cette enceinte est dépourvue de cheminées et de canaux d'appel. Dans ces cas, l'auteur a effectué cette détermination en comparant la proportion d'acide carbonique fournie par l'analyse à celle qui aurait dû s'accumuler dans l'enceinte, d'après les effets connus de la respiration et dans l'hypothèse d'une clôture absolue.

« du dosage de l'acide carbonique, pour apprécier, à un instant et dans « une position donnés, l'état chimique de l'air; on aura ainsi une sorte « de réactif pouvant fournir des indications de mesures utiles pour une « ventilation bien entendue.

« 5° Les nombres admis par M. Péclet offrent un certain accord avec « ceux qui résulteraient du calcul, en supposant qu'on veuille éviter que « la proportion d'acide carbonique due à la respiration n'arrive à consti- « tuer une atmosphère contenant au delà du double de la proportion « existant dans l'air normal. En effet, nous trouvons par le calcul, d'a- « près les données de M. Dumas, 3 mètres cubes d'air amenés à 4 mil- « lièmes d'acide carbonique, ou 6 mètres cubes à 2 millièmes par homme « et par heure; mais la proportion d'acide carbonique n'est pas toujours « réduite à ce chiffre en apparence dans la pratique. A la Chambre des « députés, par exemple, la proportion d'acide carbonique dans l'air qui « s'écoule par les cheminées d'appel est double ou triple de celle qu'in- « diquerait le calcul, en supposant l'air parfaitement pur à son accès et « ne passant qu'une fois par les poumons. Le résultat peut tenir à une « inégale distribution de l'air frais dans l'enceinte et à des retours des gaz « expirés vers la zone de respiration d'où ils émanent; nous avons vu en « outre que la quantité d'air frais qui arrive par les caveaux est bien « moindre que celle qui s'écoule par la cheminée; les appels accidentels « qui s'établissent par toutes les ouvertures et jointures ont pu fournir de « l'air que l'on aurait considéré à tort comme doué de la même pureté « que l'air frais amené par les orifices de ventilation. La proportion d'a- « cide carbonique a été trouvée de 25 dix-millièmes, la ventilation étant « de 18 mètres cubes par personne et par heure. On pourra donc s'at- « tendre à rencontrer jusqu'à 5 millièmes d'acide carbonique lorsque la « ventilation sera à son minimum. Concluons donc que la dose de 5 mil- « lièmes d'acide carbonique, accumulée dans une enceinte par l'effet « de la respiration, est une limite qu'il ne faut pas laisser franchir. Pen- « dant l'été, la température étant de 20° centigrades dans la salle, il « n'est pas rare que l'assistance trouve la ventilation de 16 à 18 mètres « cubes insuffisante.

« 6° Lorsqu'il s'agit d'enceintes habitées et dépourvues d'appareils de « ventilation ou de cheminées, l'expérience prouve qu'il ne faut pas « compter sur un renouvellement très-efficace de l'air à la faveur des « jointures des portes et des fenêtres; le plus souvent ces effets n'arri- « vent pas à réduire l'altération à la moitié de ce qu'elle serait dans une « capacité rigoureusement fermée, toutes choses égales d'ailleurs. Lors- « que l'enceinte fermée ne devra pas être ventilée, il conviendra donc d'en « déterminer la capacité sur les mêmes bases que précédemment. Ainsi, « par exemple, un dortoir renfermant cinquante habitants et restant « fermé pendant huit heures, devrait avoir $6 \times 8 \times 50 = 2400$ mètres « cubes, soit environ 50 mètres cubes par individu pour la nuit. Au bout « de ce temps, la ventilation deviendrait nécessaire.

« 7° Il suffira d'un coup d'œil jeté sur le tableau suivant pour recon-
« naître que plusieurs salles d'hôpitaux offrent une capacité qui est loin
« d'être en rapport avec leur population. Dans un dortoir mansardé, à
« la Salpêtrière, la ration d'air n'est que de $1^{mc},5$ par individu et par
« heure; je pourrais citer un dortoir dans une prison où ce chiffre s'a-
« baisse à $0^{mc},7$. Telles sont aussi les circonstances où se trouve placé
« l'amphithéâtre de la Sorbonne.

« En présence des résultats énoncés, la nécessité de l'établissement
« d'appareils de ventilation paraîtra démontrée dans un intérêt de salu-
« brité toutes les fois que les circonstances s'opposeront à des construc-
« tions publiques plus vastes destinées à contenir une population nom-
« breuse. Il est ardemment à désirer que l'application des moyens
« d'assainissement proposés par M. Péclet se propage de plus en plus.
« Au point de vue de l'hygiène des hôpitaux, le renouvellement continu
« de l'air vicié par des causes si nombreuses n'offrirait-il pas des avan-
« tages marqués sur la ventilation périodique déterminée par l'ouverture
« forcée des fenêtres, quelle que soit la rigueur de la température exté-
« rieure?

« Les conditions de séjour des ouvriers dans un grand nombre d'ate-
« liers et de fabriques fourniraient aussi bien des sujets de remarques
« pénibles. Ne faut-il pas former des vœux pour que la sollicitude de
« l'administration, appelée sur ce point, arrive à rendre obligatoires
« des mesures d'assainissement, faciles le plus souvent à réaliser, et
« qu'elle puisse exercer une surveillance active sur l'exécution de ces
« mesures? Que de tristes exemples de dégénérescence physique et
« morale ne pourrait-on pas citer, dont la cause principale tient aux
« conditions funestes du milieu où l'homme est assujetti à vivre dans
« ces circonstances!

« 8° Les questions qui se rattachent à la salubrité des *écuries militaires*
« ont, depuis plusieurs années, appelé la sollicitude du gouvernement.
« Les résultats obtenus dans les analyses que j'ai rapportées paraissent
« autoriser à conclure que les nombres proposés en dernier lieu pour la
« ration d'air nécessaire à un cheval sont réellement trop faibles. En
« appliquant à la respiration d'un cheval les considérations relatives à
« la respiration de l'homme, et en partant des expériences, on sera porté
« à fixer à 18 ou 20 mètres cubes la ration d'air qu'il convient de four-
« nir par heure à un cheval dans une écurie close (1). Lorsque l'écurie
« n'est pas fermée, ces dimensions peuvent être réduites. L'analyse de
« l'air pris dans l'écurie de l'ancien manége à l'École militaire prouve
« que celle-ci réalise à cet égard les meilleures conditions, et conduit

(1) On trouve en effet, en comparant l'effet de la respiration des hommes dans des lieux fermés avec les effets dus à la respiration des chevaux dans une écurie close, qu'un cheval produirait, en respirant, environ trois fois plus d'acide carbonique qu'un homme; ce nombre est d'ailleurs celui qui a été admis par M. Chevreul, d'après la comparaison des capacités pulmonaires.

« à la proposer comme un modèle à imiter pour des constructions nou-
« velles. On ne saurait trop insister sur l'importance du renouvellement
« de l'air dans les écuries, puisque l'opinion accréditée parmi les mé-
« decins vétérinaires les plus distingués attribue le développement de
« la morve chez les chevaux à leur séjour dans des écuries de faible
« capacité, humides, et où l'air extérieur a peu d'accès. Ces considéra-
« tions acquièrent une nouvelle gravité en présence des funestes
« exemples de la transmission de la morve du cheval à l'homme.

« 9° A l'égard de la présence des matières miasmatiques dans l'air con-
« finé, les résultats des analyses ont été négatifs dans les circonstances
« où l'on a opéré : on n'a remarqué aucune coloration appréciable de
« l'acide sulfurique ou de la potasse, pas d'action sensible sur l'acétate
« de plomb; quant au gaz des marais, sa dose ne peut pas dépasser,
« si toutefois il existe dans ces atmosphères, la proportion contenue
« dans l'air ordinaire.

« La détermination quantitative des principes organiques présumés
« exister dans l'air présente d'assez grandes difficultés d'exécution, in-
« dépendamment de l'augmentation à apporter dans la masse d'air en
« expérience. En effet, pour doser l'hydrogène à l'état d'eau et le carbone
« à l'état d'acide carbonique, il faudrait opérer sur un gaz préalablement
« desséché et dépouillé d'acide carbonique; or, dans ce cas, l'acide sul-
« furique et la potasse absorberaient ou dénatureraient sans doute ces
« matières : ce n'est donc qu'à l'aide de procédés spéciaux qu'on
« pourra espérer de réussir, et, de plus, à la condition de mettre
« en circulation des masses d'air aussi considérables que celles que
« comptent atteindre MM. Dumas et Boussingault dans leurs nouvelles
« analyses de l'air.

« 10° Les analyses d'atmosphères artificielles tendent à établir que la
« dose d'acide carbonique pur qu'un homme pourrait supporter sans
« succomber immédiatement est assez considérable, à en juger par les
« effets observés sur les animaux : la vie d'un chien peut se prolonger
« quelques instants dans une atmosphère contenant 30 pour 100 d'acide
« carbonique et 70 pour 100 d'air ordinaire, le gaz renfermant par con-
« séquent encore 16 pour 100 d'oxygène.

« 11° La résistance à l'asphyxie, sous l'influence de cette cause, est
« d'autant moindre que la température propre de l'animal est plus
« élevée.

« 12° Dans une atmosphère contenant 5 à 6 pour 100 d'acide carbo-
« nique produit par les effets de la respiration ou de la combustion, la
« flamme d'une bougie s'éteint; la vie peut continuer, mais la respira-
« tion est pénible et les animaux à sang chaud sont déjà en proie à un
« malaise profond.

« On a eu plusieurs fois l'occasion de reconnaître dans les mines que
« des ouvriers ont pu vivre dans une atmosphère où la combustion ne
« pouvait se soutenir; mais le danger grave de séjourner dans un sem-

« blable milieu est attesté par trop d'accidents pour qu'il soit nécessaire « d'insister sur ce point (1).

« 13° On sera donc fondé à regarder comme nuisible une atmosphère « où l'acide carbonique figurerait dans les mêmes proportions que dans « l'air expiré par nos poumons; l'expérience apprend même qu'au-dessous « de cette limite la respiration n'a plus lieu d'une manière normale : on « peut s'en rendre compte en remarquant que la proportion d'acide car- « bonique augmente de plus en plus à mesure que l'air inspiré est trans- « porté dans le torrent de la circulation, en sorte que, dans les moments « qui précèdent son expulsion, nos organes peuvent se trouver soumis « au contact d'un gaz notablement plus chargé d'acide carbonique que « l'air expiré dans les circonstances ordinaires. L'expérience et le rai- « sonnement s'accordent donc pour prouver que nos organes peuvent « être influencés par une proportion d'acide carbonique inférieure à un « centième.

« 14° Aucune expérience décisive n'existait encore relativement au « degré d'altération de l'air rendu asphyxiable par la combustion du « charbon; j'ai été étonné de voir une atmosphère, amenée ainsi à 3 ou « 4 pour 100 d'acide carbonique, devenir subitement mortelle pour un « chien de forte taille, tandis que, pour produire le même effet, il n'eût « pas fallu moins de 30 ou 40 pour 100 d'acide carbonique pur. J'ai fait « voir que l'effet était indépendant de la température ; la mort précède « l'extinction de la bougie.

« Un kilogramme de braise, et à plus forte raison de charbon, en com- « bustion libre, peut rendre asphyxiable l'air d'une pièce fermée de 25 mè- « tres cubes de capacité. Ces résultats ajoutent une nouvelle force aux « considérations déjà présentées depuis longtemps par plusieurs savants « sur les dangers de certains modes de chauffage, ainsi qu'aux observa- « tions plus récentes de Gay-Lussac sur un nouveau procédé de chauf- « fage importé d'Angleterre, et dont les effets étaient de verser dans « l'enceinte échauffée les produits de la combustion du charbon. Non- « seulement l'atmosphère peut devenir irrespirable par la formation de « l'acide carbonique et la disparition de l'oxygène, ce qui pourrait « faire croire à l'innocuité de faibles proportions brûlées; mais, de « plus, l'air peut acquérir rapidement des propriétés délétères au plus « haut degré. Nous avons fait voir que l'énergie toxique d'une atmos- « phère asphyxiable sous ces influences doit être attribuée particulière- « ment à la présence de l'oxyde de carbone signalée par l'analyse, puis- « que, répandu seul dans l'air à la dose de 1 pour 100, il constitue une

(1) Ce cas se présente, lorsque la proportion de 4 pour 100 d'oxygène disparu a été remplacée par de l'acide carbonique ou de l'azote.

Ainsi, dans certains milieux, tels que des galeries de mine, où l'oxygène est absorbé par des sulfures métalliques en décomposition, l'air devient impropre à la combustion quand il a perdu 4 pour 100 d'oxygène, et immédiatement asphyxiable quand la proportion d'oxygène descend à 15 pour 100.

TABLEAU DES ANALYSES EXÉCUTÉES SUR DES ATMOSPHÈRES LIMITÉES.

LIEUX OU L'AIR A ÉTÉ RECUEILLI.	OXYGÈNE dans 1000 parties d'air sec.	ACIDE carbonique sur 1000 parties d'air sec.	CAPACITÉ de l'enceinte en mèt. cub.	NOMBRE des individus.	DURÉE du séjour ou de la clôture.	VOLUME D'AIR par individu pour la durée du séjour.	RATION D'AIR ou vol. d'air par individu et par heure.	OBSERVATIONS.
					h.	m. c.	m. c.	
1° Serre de Buffon au Jardin des plantes (soir)..	220,1	0,0	273,7	»	12 au moins	»	»	Plantes équatoriales : cette serre est enclavée dans une seconde. Air pris à 6 h. du soir. Insolation pendant les deux tiers de la journée.
2° Serre de Buffon au Jardin des plantes (matin).	229,6	0,1	273,7	»	24	»	»	L'air a été pris le lendemain matin à 8 heures, le 10 février 1842.
3° Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne (avant la leçon).....	224,3	6,5	1000,0	400?	0,30 m.	»	»	Air recueilli à l'ouverture d'une leçon de M. Dumas. Les portes ouvertes à un battant.
4° Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne (après la leçon).....	219,6	10,3	1000,0	900	1,30	1,1	0,74	Air recueilli à la fin de la leçon de M. Dumas. Les portes ouvertes à un battant.
5° Chambre à coucher (le matin).....	229,4	0,4	81,0	2	8,0	40,5	5,0	Air recueilli en hiver. Cheminée dans la pièce. Prise d'air à 1 mètre au-dessus du sol.
6° Salle N.-Dame du Rosaire à la Pitié (femmes).	229,1	0,8	1958,0	54	2,30	36,0	4,0	Air recueilli à 9 heures du matin, 2 heures et demie après la clôture des fenêtres ouvertes pour ventiler.
7° Salle N.-Dame du Rosaire à la Pitié (femmes).	227,2	2,8	1958,0	54	9,0	36,0	4,0	Prise d'air à 6 heures du matin. Deux poêles : combustion faible pendant la nuit. L'air est pris à 1m,50 au-dessus du sol.
8° Dortoir mansardé à la Salpêtrière (section des aliénées incurables).....	225,2	8,0	611,1	55	8,15	11,1	1,4	Portes et fenêtres fermant mal. La prise d'air est faite à 0m,60 au-dessus du sol. Atmosphère lourde, odeur sensible.
9° Dortoir à la Salpêtrière (aliénées épileptiques).	226,0	5,8	2417,0	121	9,0	19,9	2,2	Portes et fenêtres fermant mieux. La prise d'air est faite à 0m,60 au-dessus du sol. Atmosphère lourde, odeur sensible.
10° Salle d'asile du 2e arrondissement (préau)...	227,1	2,7	230,0	116	3,0	»	»	Odeur désagréable. La porte et un vasistas sont restés entr'ouverts. Hauteur de la prise d'air, 0m,60.
11° Salle d'école primaire, 2e arrondissement (avec pleine ventilation).....	228,4	perdu.	721,0	garç. et filles de 3 à 6 ans. 180 garç. de 7 à 10	4,0	»	»	Aucune odeur appréciable. Hauteur de la prise d'air, 0m,50. 1080 mètres cubes écoulés par heure par la cheminée d'appel.
12° Salle d'école primaire, 2e arrondissement (ventilation incomplète).....	»	4,7	721,0	180	4,0	»	»	Pas d'odeur sensible. Hauteur de la prise d'air, 2m,50. 837 mètres cubes écoulés par heure par la cheminée d'appel.
13° Salle d'école primaire, 2e arrondissement (tout étant clos).....	»	8,7	721,0	180	4,0	4,0	1,0	Les orifices d'accès pour l'air et les orifices communiquant avec la cheminée sont bouchés. Sensation de chaleur dans la pièce, et légère accélération dans la respiration. Température intérieure, 18°; température extérieure, 16°.
14° Chambre des députés (intérieur de la cheminée d'appel).....	»	2,5	5000,0	600	2,30	»	»	Pas d'odeur. 11000 mèt. c. par h. écoulés par la cheminée d'appel.
15° Opéra-Comique (salle Favart, parterre).....	»	2,3	3500,0	1000	2,30	»	»	Prise d'air à 1 mètre au-dessus du niveau du plancher.
16° Opéra-Comique (salle Favart, loges cintrées les plus élevées).....	»	4,3	3500,0	1000	2,30	»	»	Prise d'air tout à fait au plafond, dans le canal d'appel se rendant à la cheminée du lustre.
17° Écurie fermée à l'École militaire.....	222,5	10,05	339,5	9 chev.	7,45	37,7	4,7	J'ai veillé moi-même à l'observation de la clôture. Prise d'air : 2 mètres de haut. Portes et fenêtres fermant mal.
18° Écurie ventilée à l'École militaire.....	229,2	2,2	2980,0	57 chev.	8,0	52,2 en supposant la fermeture.	6,5 en supposant la clôture.	Ventilation naturelle par des vasistas. La somme des sections d'entrée d'air a été, pour la nuit, 3 mètres carrés environ.

ATMOSPHÈRES ARTIFICIELLES.

	ACIDE CARBONIQUE sur 1000.	OXYGÈNE sur 1000.	AZOTE sur 1000.	OXYDE DE CARBONE sur 1000.	HYDROGÈNE CARBONÉ sur 1000.	OBSERVATIONS.
Air asphyxiable par la combustion du charbon..	46,1	191,9	756,2	5,4	0,4	L'air est recueilli dans la zone de respiration du chien en expérience, 10 min. après sa mort, et au moment de l'extinction de la bougie.
Air asphyxiable par la combustion du charbon..	31,0	»	»	L'oxyde de carbone n'a pas été dosé.	»	Air immédiatement mortel pour un verdier; la flamme de la bougie pâlit à peine.
Air asphyxiable par l'acide carbonique pur.....	304,4	160,0	536,0	»	»	Air recueilli au moment où le chien allait expirer.

« atmosphère presque immédiatement mortelle pour les animaux à sang « chaud; les proportions d'acide carbonique et le défaut d'oxygène ob- « servés ne produiraient pas, à beaucoup près, des effets aussi violents. »

Le tableau précédent présente le résumé des expériences de M. Leblanc:

Dans les mines, l'air peut devenir irrespirable, non-seulement par suite de la respiration des mineurs et de la combustion des lampes, mais encore par plusieurs causes inhérentes à la nature des roches que l'on exploite. L'air des mines de houille est souvent altéré par des hydrogènes carbonés; dans certaines mines qui renferment des pyrites, la proportion d'oxygène peut diminuer beaucoup : ainsi, l'atmosphère d'une galerie de la mine d'Ulgoat n'a donné, à l'analyse, que 10 pour 100 d'oxygène. Cet air est tout à fait irrespirable; mais dans la mine de Poullaouen, les ouvriers travaillent dans des atmosphères qui contiennent 4 à 5 pour 100 d'acide carbonique, et seulement 14 à 15 pour 100 d'oxygène; les lampes s'éteignent souvent dans cet air (M. Leblanc).

L'AIR ATMOSPHÉRIQUE EST-IL UNE COMBINAISON OU UN MÉLANGE?

Lorsqu'on s'est assuré par l'analyse que l'oxygène et l'azote sont contenus dans l'air en proportions presque invariables, il reste à reconnaître si ces deux gaz existent dans l'air atmosphérique à l'état de combinaison ou de simple mélange.

Supposons que l'air soit une combinaison d'oxygène et d'azote : d'après les analyses dont nous avons donné les résultats, cette combinaison serait formée, en volumes, de 20,8 d'oxygène et de 79,2 d'azote ; l'air atmosphérique serait donc représenté par des quantités fractionnaires d'oxygène et d'azote.

On sait, d'après la loi de Gay-Lussac, que les gaz se combinent toujours en volumes suivant des rapports très-simples. L'air atmosphérique, considéré comme une combinaison, ferait donc une exception à la loi des rapports simples que l'on observe dans toutes les combinaisons chimiques.

De plus, on sait que l'on peut obtenir artificiellement de l'air atmosphérique en mélangeant l'oxygène et l'azote dans la proportion de 20,8 d'oxygène et de 79,2 d'azote. On devrait donc observer, au moment du mélange des deux gaz, quelques-uns des phénomènes qui accompagnent les combinaisons, tels qu'un dégagement de chaleur ou d'électricité, ou bien une variation dans le volume des gaz; mais les appareils les plus délicats ne constatent aucune émission de chaleur ou d'électricité, aucune contraction, quand on mêle l'oxygène et l'azote dans les proportions qui produisent l'air atmosphérique.

Lorsqu'on met l'air en contact avec l'eau, l'oxygène et l'azote se dissolvent dans des proportions qui se trouvent en rapport avec la solubilité respective de chacun de ces deux gaz dans l'eau. Ainsi, l'oxygène étant plus soluble que l'azote, l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique ordinaire.

Enfin, d'après les observations de Dulong, l'air atmosphérique possède un pouvoir réfringent qui est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'azote et de l'oxygène; et l'on sait que le pouvoir réfringent des gaz composés est toujours plus grand ou plus petit que la somme de ceux de leurs éléments.

En s'appuyant sur la loi de combinaison des gaz, sur l'absence des phénomènes qui accompagnent ordinairement les combinaisons lorsqu'on forme artificiellement de l'air atmosphérique, sur la composition de l'air tenu en dissolution dans l'eau, sur le pouvoir réfringent de l'air, qui est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'oxygène et de l'azote, on doit conclure que l'air atmosphérique est, non pas une combinaison, mais un simple mélange d'oxygène et d'azote.

Plusieurs causes tendent constamment à faire varier la composition de l'air et à diminuer la proportion de l'oxygène en transformant ce gaz en acide carbonique : ce sont la combustion, la respiration des animaux, la décomposition spontanée des matières organiques, etc.

Mais comme la masse de l'atmosphère est très-considérable, les phénomènes qui s'accomplissent à la surface du globe ne modifient que faiblement la composition de l'air. Cependant, les causes d'altération étant permanentes, on peut prévoir une époque où l'atmosphère se trouverait sensiblement dénaturée, si la végétation ne décomposait pas constamment l'acide carbonique qui est produit aux dépens de l'oxygène de l'air. Les belles expériences de Priestley, d'Aimé, de Th. de Saussure ont prouvé, en effet, que les parties vertes des végétaux ont la propriété de décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière solaire, en s'appropriant le carbone et en restituant à l'air l'oxygène qui était engagé en combinaison avec le carbone. Ainsi se trouve maintenu le rapport qui existe dans l'air atmosphérique entre l'oxygène et l'azote.

En comparant les analyses de l'air atmosphérique faites par Gay-Lussac, il y a quelques années, avec celles qui ont été entreprises dans ces derniers temps, on reconnaît que les proportions d'oxygène et d'azote contenues dans l'air sont restées sensiblement les mêmes. Cependant il paraît probable, comme nous l'avons dit précédemment, que la composition de l'atmosphère éprouve des variations très-faibles, mais qui pourront devenir appréciables dans un très-grand nombre d'années.

PROPRIÉTÉS DE L'AIR. — PHÉNOMÈNES DE COMBUSTION DANS L'AIR.

On conçoit que les propriétés chimiques de l'air atmosphérique se composent de celles des deux gaz qui le constituent; l'action que l'air exerce sur un corps simple ou composé n'est autre que l'ensemble des actions de l'oxygène et de l'azote sur ce corps.

Quant à ses propriétés générales, l'air atmosphérique doit être considéré comme un fluide élastique permanent, inodore, insipide, incolore, dont la densité, représentée par l'unité, sert de terme de comparaison pour la

densité des autres gaz (1). L'air atmosphérique étant un mélange de deux gaz, dont les proportions peuvent varier, il eût été à désirer, comme l'a dit M. Regnault, que l'on eût comparé les densités des gaz à celle de l'oxygène ; ce gaz, en effet, peut être préparé dans un état de pureté absolu, et sert de terme de comparaison dans la détermination des équivalents.

Un litre d'air sec, sous la pression de $0^m,760$ et à la température de 0°, pèse, d'après MM. Biot et Arago, $1^{gr},2991$; d'après MM. Dumas et Boussingault, $1^{gr},2995$; d'après M. Regnault, $1^{gr},293187$.

La combustion dans l'air résulte de la combinaison du corps combustible ou de ses éléments avec l'oxygène atmosphérique. Dans toute combustion, l'oxygène est absorbé et l'azote ne subit aucune altération.

Les produits de la combustion sont par eux-mêmes impropres à la combustion et l'arrêteraient bientôt, s'ils ne se trouvaient remplacés par une nouvelle quantité d'air dont l'oxygène vient entretenir constamment la combustion qui a commencé. De là la nécessité d'établir dans les foyers ce que l'on appelle un *tirage*, pour entretenir la combustion.

On sait que le bois brûle imparfaitement lorsque les produits de la combustion s'élèvent avec difficulté. Au contraire, la combustion est énergique dans un courant d'air rapide. En soufflant sur un corps qui brûle, on peut augmenter la vivacité de sa combustion jusqu'à le faire brûler comme dans l'oxygène pur : ainsi un barreau de fer chauffé au rouge, et présenté à la tuyère d'un soufflet de forge, brûle en lançant des étincelles éclatantes.

C'est sur ce principe qu'est fondée la construction des soufflets ordinaires et celle des machines soufflantes employées dans les usines.

La combustion dans l'air étant le résultat d'une combinaison de différents corps avec l'oxygène, on conçoit que la combustion doive s'arrêter si l'accès de l'air est supprimé. Ainsi, on éteint immédiatement le charbon en le recouvrant d'une cloche ou en l'enfermant dans un étouffoir.

L'état de division de certains corps exerce une grande influence sur leur combustibilité : le fer, le charbon, les sulfures, etc., qui ne brûlent qu'à une température assez élevée, s'enflamment à la température ordinaire quand ils se trouvent exposés à l'air dans un grand état de division. Les corps qui présentent ce phénomène sont appelés corps *pyrophoriques ;* leur inflammation est produite par le dégagement de chaleur qui résulte de la condensation de l'air absorbé par leurs pores.

La combustion d'un corps enflammé ne persiste que parce que la chaleur développée par la combustion d'une partie de sa masse porte les parties voisines de celles qui brûlent à la température nécessaire pour les faire brûler elles-mêmes. Au contraire, la combustion s'arrête lorsque le corps enflammé éprouve un refroidissement tel qu'il ne puisse plus se combiner avec l'oxygène. Ainsi, un morceau de fer, porté au rouge, brûle dans l'oxygène pur et s'éteint dans l'air atmosphérique, parce que l'azote de

(1) Nous avons cru devoir reporter à l'article *Analyse* tout ce qui se rattache aux densités des gaz et des vapeurs.

l'air, en le refroidissant, arrête sa combustion. De même aussi, un courant d'air trop rapide dirigé sur une bougie éteint la flamme en en abaissant la température. Un morceau de braise s'éteint lorsqu'on le place sur une lame de fer qui le refroidit.

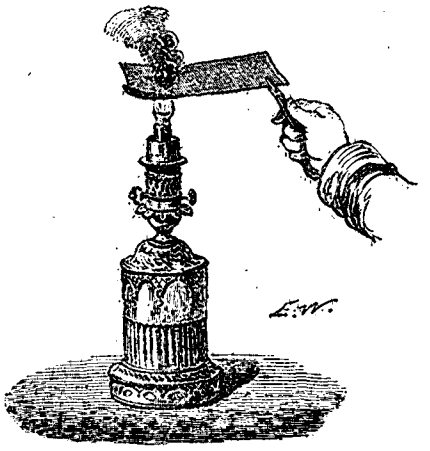


Fig. 157.

Les gaz, de même que les corps solides, cessent de brûler lorsqu'ils sont en contact avec des corps qui les refroidissent. Ainsi, une toile métallique à mailles très-serrées introduite dans une flamme la refroidit assez pour qu'elle ne puisse la traverser (*fig.* 157). Si l'on approche une bougie allumée un peu au-dessus de la toile (*fig.* 158), le gaz qui passe à travers le tissu s'enflamme aussitôt, ce qui prouve que le métal lui a enlevé beaucoup de sa chaleur et l'a ramené à une température où il ne s'enflamme pas. Ce principe a fourni à Davy l'idée in-

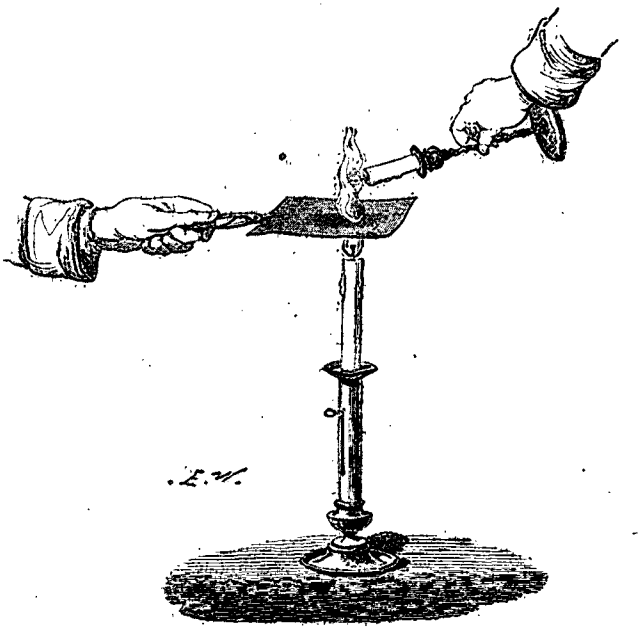


Fig. 158.

génieuse de la *lampe de sûreté*. Cet instrument se compose d'une lampe à huile entourée d'une toile métallique très-fine. Lorsqu'on porte cette

lampe dans un mélange détonant, il se produit une détonation dans l'intérieur ; mais l'inflammation ne se communique pas à l'extérieur, la flamme étant refroidie par la toile métallique (*fig.* 159).

La lampe de Davy se compose de trois parties principales : 1° le réservoir d'huile; 2° l'enveloppe imperméable à la flamme ; 3° la cage qui sert à fixer l'enveloppe sur le réservoir et à le garantir de tout choc.

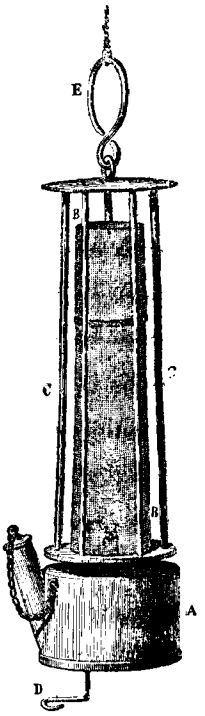


Fig. 159.

Le réservoir A est cylindrique ; il est plus large que haut, afin que l'huile qu'il renferme puisse alimenter facilement la mèche. La partie supérieure de ce réservoir est percée d'une ouverture circulaire que recouvre la plaque horizontale du porte-mèche, et elle est surmontée d'un anneau cylindrique dont la surface verticale intérieure est taillée en écrou.

Le réservoir d'huile est traversé par un tube contenant une tige métallique D qui le remplit entièrement. Cette tige est recourbée en forme de crochet; elle sert pour régler la mèche, l'élever, l'abaisser, la moucher ou l'éteindre, sans qu'il soit nécessaire de démonter la lampe.

L'enveloppe BB est de toile ou de gaze métallique; elle présente cent quarante ouvertures par centimètre carré ; sa forme est celle d'un cylindre un peu conique ; on recouvre souvent le haut de l'enveloppe cylindrique d'une seconde enveloppe ou d'un chapiteau cylindrique de cuivre, afin d'éviter que la partie supérieure de l'enveloppe n'atteigne une température rouge, car le tissu métallique serait promptement altéré et ne pourrait plus garantir de l'explosion.

La cage CC est composée de cinq gros fils de fer recouverts d'une plaque de tôle assez large pour couvrir le cylindre et le réservoir et les préserver de l'eau.

La lampe est munie d'un crochet E qui permet de la porter à la main ou de la suspendre.

Les avantages de la lampe de sûreté ont été résumés dans un travail publié par M. Baillet; nous en reproduirons ici quelques passages.

La lampe de Davy présente aux ouvriers mineurs toute la sécurité désirable ; elle peut servir à s'éclairer sans danger dans toutes les galeries et les excavations souterraines où l'on peut craindre la présence de l'hydrogène carboné. Elle a l'avantage, quand le gaz ne se renouvelle pas et ne se mêle pas continuellement dans l'atmosphère de la mine, de le brûler peu à peu et d'en réduire la quantité au-dessous de ce qui est nécessaire pour l'explosion. Lorsque, au contraire, le gaz combustible

afflue avec une telle abondance qu'il ne peut être consumé assez vite, la lampe fournit des indices certains de l'état de l'air de la mine; elle avertit le mineur du moment où il doit se retirer.

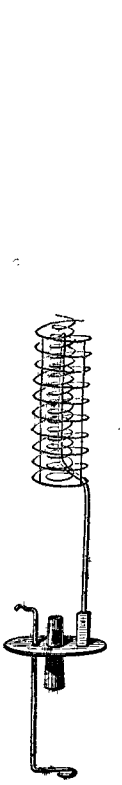


Fig. 160.

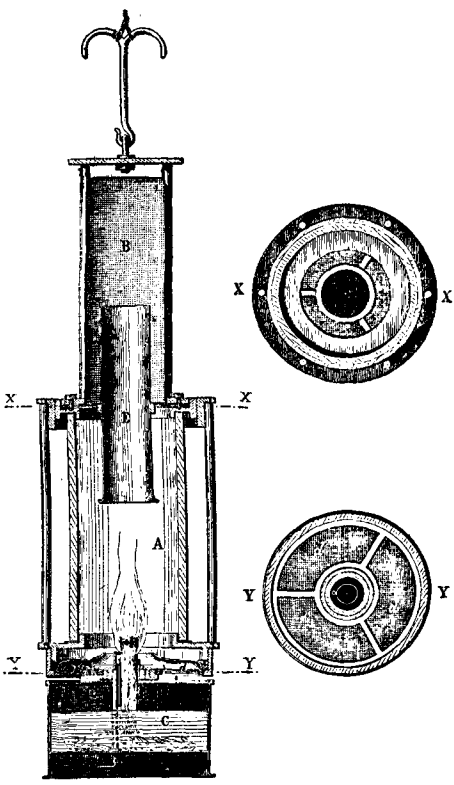


Fig. 161.

Si le gaz inflammable commence à se mêler avec l'air ordinaire dans une faible proportion, son premier effet est d'augmenter la longueur et la grosseur de la flamme. Si le gaz forme le douzième du volume de l'air, le cylindre se remplit d'une flamme bleue très-faible, au milieu de laquelle on distingue la flamme de la mèche. Si le gaz forme le sixième ou le cinquième du volume de l'air, la flamme de la mèche cesse d'être visible, elle se perd dans celle du gaz qui remplit le cylindre, et dont la lumière est assez éclatante. Enfin, si le gaz vient à former le tiers du volume de l'air, la lampe s'éteint tout à coup; mais les mineurs ne doivent pas attendre jusque-là pour se retirer. En tout cas, un fil de platine contourné en spirale (*fig.* 160) et placé dans l'intérieur de la lampe, au-dessus de la mèche, deviendrait incandescent dans le mélange détonant, et servirait à guider le mineur dans l'obscurité.

La lampe de Davy peut séjourner dans différents mélanges d'air et d'hydrogène, ou d'air et de vapeurs très-combustibles, comme celles de l'éther, de l'alcool, etc., sans déterminer de détonation ou d'inflammation, même quand les vapeurs sont produites par des liquides en ébullition (M. Boussingault).

M. Combes, ingénieur en chef des mines, a modifié avantageusement, en 1845, le modèle primitif de Davy et les lampes perfectionnées par Robert, le baron Dumesnil, et Mueseler, ingénieur belge. Dans l'appareil de M. Combes (*fig.* 161), la flamme est enfermée dans une enveloppe de

cristal A, surmontée d'une enveloppe en gaze métallique B. L'air nécessaire à la combustion entre par des trous percés dans le rebord en saillie du couvercle du réservoir à huile C; et, avant de pénétrer dans l'enveloppe de cristal, cet air traverse une ou deux rondelles superposées de toile métallique *dd;* un tube en cuivre E pénètre dans l'intérieur du cylindre en cristal, sert de cheminée et active le tirage de l'air. La lampe de M. Combes est plus sûre et beaucoup plus éclairante que toutes celles qui ont été essayées jusqu'à présent.

Une flamme est toujours produite par la combustion d'un gaz ou d'un corps qui se volatilise par la chaleur. Le pouvoir éclairant d'une flamme varie avec les produits qui se forment pendant la combustion. Lorsque ces produits restent sous forme gazeuse dans la flamme, celle-ci est peu éclairante : telles sont les flammes de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'alcool. Mais s'il se sépare pendant la combustion un corps solide qui puisse devenir incandescent, la flamme est éclairante. Ainsi les flammes produites par la combustion du phosphore, du zinc, sont très-brillantes, parce qu'elles contiennent des corps solides, qui sont l'acide phosphorique ou l'oxyde de zinc.

Les flammes du gaz de l'éclairage, celles des bougies, des lampes, sont éclairantes, parce qu'elles sont principalement formées d'hydrogène carboné, qui éprouve une combustion incomplète et abandonne du charbon très-divisé qui devient incandescent. On peut constater du reste la présence du charbon dans une flamme de lampe ou de bougie en y plaçant une lame métallique qui, en la refroidissant, se recouvre immédiatement de noir de fumée.

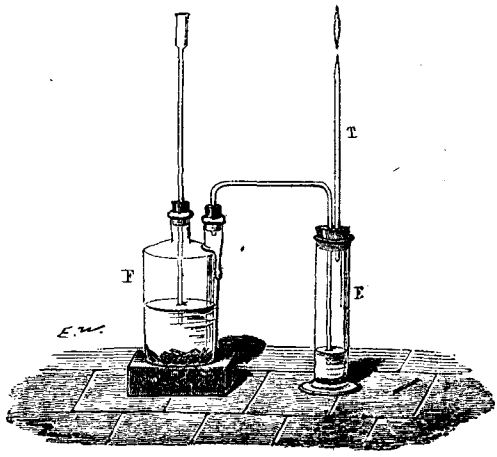


Fig. 162.

La présence de l'hydrogène rend la flamme plus éclairante. Ce gaz, en brûlant, produit en effet beaucoup de chaleur et amène au rouge blanc les molécules de charbon qui donnent de l'éclat à la flamme. Aussi cette flamme est-elle très-brillante lorsque le gaz a traversé une couche de benzine ou de térébenthine (*fig.* 162).

On peut augmenter considérablement la lumière produite par une flamme, en y plaçant des corps solides, tels que des fils de platine ou d'amiante. Des fragments de chaux vive donnent à la flamme d'un mélange détonant un éclat que les yeux ont de la peine à supporter.

La quantité d'air qui arrive à la flamme influe sur son pouvoir éclai-

rant. Si l'air est en excès, il nuit à la flamme et la refroidit; s'il arrive en petite quantité, la combustion est incomplète et la flamme devient fuligineuse. On peut dire que la flamme atteint son maximum de clarté au moment où elle est près de donner de la fumée. Le courant d'air qui alimente une lampe est ordinairement produit par une cheminée dont on fait varier la longueur et la position d'après l'aspect que présente la flamme.

La température d'une flamme est indépendante de son pouvoir éclairant : ainsi la flamme de l'hydrogène, qui est à peine visible, donne beaucoup de chaleur.

La flamme d'un corps simple en combustion est homogène dans toutes ses parties; il n'en est pas de même de celle d'un corps composé. Nous prendrons pour exemple la flamme d'une bougie.

Cette flamme présente quatre parties distinctes (*fig.* 163) :

1° La base *dd'*, d'un bleu foncé, qui est formée par la vapeur combustible dont la température n'est pas assez élevée pour qu'elle puisse brûler avec facilité;

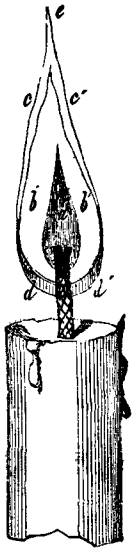


Fig. 163.

Fig. 164.

2° Un cône intérieur obscur *a*, formé de vapeur combustible très-échauffée, mais qui ne brûle pas, faute d'oxygène;

3° Une enveloppe conique très-éclatante *bb'* : dans cette partie de la flamme, il se fait une combustion avec un dépôt de charbon qui rend la flamme éclatante;

4° Une enveloppe conique très-peu lumineuse *ccc'* qui entoure la flamme : la combustion est complète dans cette partie, et la température y est très-élevée.

Les diverses parties d'une même flamme ont des propriétés chimiques différentes, sur lesquelles est fondée l'*analyse au chalumeau.*

On appelle *chalumeau* (*fig.* 164) un instrument à l'aide duquel on exécute rapidement, et sur la plus petite quantité de matière, une analyse qualitative qui ne pourrait être faite que très-lentement par tout autre moyen.

Le chalumeau a été employé pour la première fois par le chimiste suédois Swab; plus tard, Bergmann, Gahn et Berzelius en ont perfectionné l'emploi.

Le chalumeau qu'on emploie le plus souvent (*fig.* 165) se compose de trois pièces principales qui sont de laiton et s'assemblent à frottement : la première est un tube conique AB muni d'une embouchure d'ivoire F; la seconde C est une chambre destinée à retenir l'humidité entraînée par l'air insufflé; la troisième D est un tube qui porte à frottement un petit bec de platine E percé d'un trou capillaire. Le jet pointu

abc que l'on forme en soufflant sur la flamme avec le chalumeau est appelé *dard* (*fig.* 166). On expose à ce dard, dont la température est très-élevée, les substances à examiner, soit seules, soit mélangées à des flux.

On emploie pour combustibles dans les essais au chalumeau des chandelles, des bougies, des lampes à alcool et des lampes à huile. On préfère les lampes à huile, qui donnent une chaleur très-forte et très-régulière.

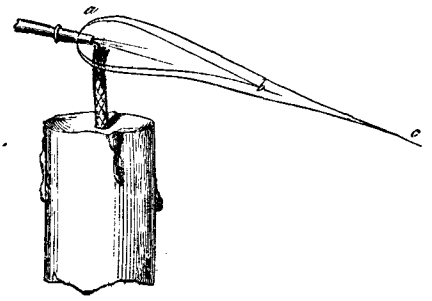


Fig. 166.

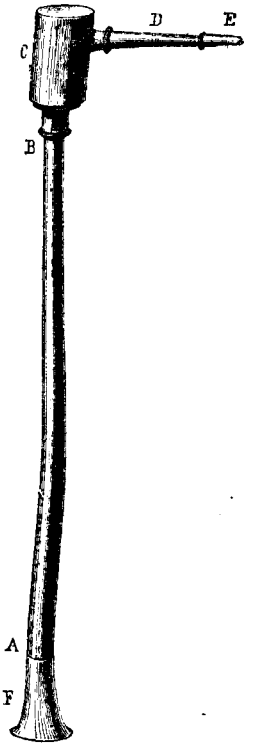


Fig. 165.

La substance que l'on soumet à l'action du chalumeau doit être placée sur un *support* qui est, soit un charbon dans lequel on a pratiqué une petite cavité, soit un fil de platine recourbé par un bout en forme de crochet. On humecte avec de l'eau distillée ce crochet que l'on enfonce dans le flux, qui s'y attache ; on fond le flux de manière à former une goutte qui se fixe dans la courbure. On humecte ensuite le corps à essayer pour le faire adhérer au fondant solidifié, et l'on porte le mélange dans le dard.

On peut employer aussi comme supports, dans les essais au chalumeau, des feuilles ou des cuillers de platine, de petites coupelles réfractaires, etc.

Pour faire usage du chalumeau, on le prend de la main droite, on place l'embouchure entre les lèvres, on incline légèrement le bec et l'on dirige le courant d'air sur la flamme d'une bougie ou d'une lampe, detelle sorte que le vent ne frappe jamais la mèche; on voit le dard se former aussitôt qu'on commence à souffler.

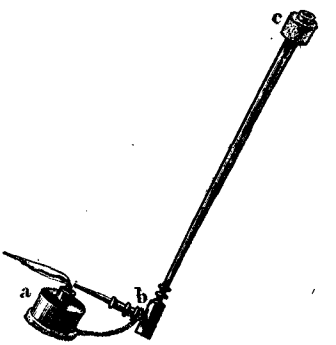


Fig. 167.

On a quelquefois besoin d'avoir les mains libres en employant le chalumeau. On peut alors se servir de celui qui est représenté figure 167

Le petit vase *a*, qui fait l'office d'une lampe, ne contient que 3 grammes environ d'huile, et porte un fil flexible muni à son extrémité d'un anneau *b* dans lequel s'engage la pointe du chalumeau. En courbant légèrement le fil, on arrive facilement à produire un dard convenable. Le liége *c* sert d'embouchure pour maintenir et régler l'appareil à l'aide des dents. On a ainsi l'avantage de pouvoir produire à volonté un dard horizontal, vertical ou incliné, puisque la pointe du chalumeau, de quelque manière qu'on tienne le petit appareil, conserve toujours la même position par rapport à la lampe (M. Bunsen).

Pour produire l'insufflation régulière et continue qui est nécessaire dans les essais du chalumeau, on commence par remplir la bouche d'une certaine quantité d'air que l'on chasse dans le chalumeau par la seule action des muscles des joues. On renouvelle cet air dans la bouche en aspirant par le nez seulement, sans cesser l'action des muscles des joues. On forme une flamme volumineuse en séparant la mèche en deux parties et en dirigeant entre ces deux parties le bec du chalumeau que l'on incline de 45°. On obtient la température la plus élevée en soufflant avec une force moyenne. Un excès d'air refroidit la flamme ; une insufflation trop faible ne produit pas une combustion assez vive.

Pour bien apprécier l'action du chalumeau, il importe de se rendre compte de la composition du dard, qui n'est pas tout à fait la même que celle de la flamme d'une bougie. La partie intérieure, que l'on nomme *flamme bleue*, est produite par des vapeurs combustibles mêlées d'air qui n'atteignent pas une température assez élevée pour brûler complétement. Cette partie de la flamme du chalumeau ne convient guère qu'à la réduction de quelques oxydes. La plus haute température de la flamme se trouve vers l'extrémité de la flamme bleue. Cette extrémité est brillante, essentiellement désoxydante et fondante, parce que, outre que sa température est élevée, elle contient une grande quantité de vapeur combustible non brûlée. L'extrémité du dard, qui est à peine lumineuse, est très-oxydante et oxyde avec d'autant plus d'énergie que l'on s'éloigne plus de la flamme, pourvu toute-

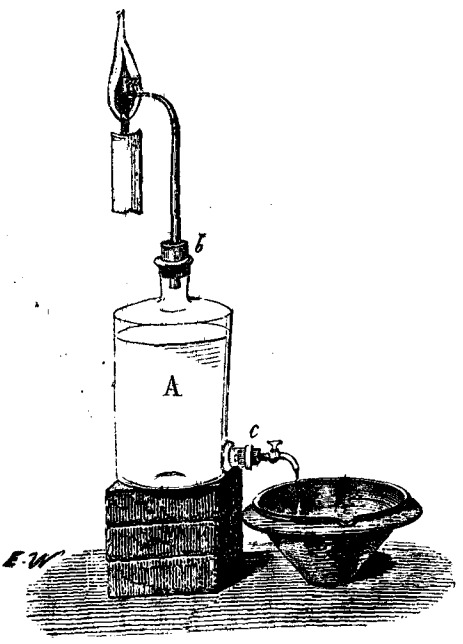


Fig. 168.

fois que le corps chauffé soit toujours maintenu à la température rouge.

M. Nicklès a imaginé un appareil très-simple (*fig.* 168) pour faire l'analyse des gaz qui alimentent la flamme et des composés gazeux qui en dérivent. C'est un flacon aspirateur A dont le bouchon *b* est traversé par un tube de verre recourbé et effilé, ou mieux encore, par un chalumeau ordinaire. L'aspirateur étant plein d'eau, on le place de manière que la pointe du chalumeau puisse plonger dans le cône obscur de la flamme *n*. On ouvre alors le robinet *c;* l'eau s'écoule, et aussitôt la flamme baisse. En même temps on voit un gaz blanc pénétrer dans l'aspirateur.

Pour reconnaître un corps au moyen du chalumeau, on le chauffe d'abord seul et ensuite avec addition de fondants ou de réactifs. Lorsque le corps est chauffé seul, on examine s'il décrépite, s'il perd de sa transparence, s'il change de couleur, s'il dégage quelque substance volatile et condensable, s'il répand de l'odeur, s'il colore la flamme, s'il brûle, s'il entre en fusion, s'il forme un verre transparent, opaque, incolore, coloré, etc.; s'il se réduit, si la réduction est partielle ou complète; si le métal est cassant, malléable, ductile, etc.

Lorsque le corps est chauffé avec un flux, on examine les mêmes phénomènes de fusion, de réduction, de volatilisation, de coloration de la flamme, etc. Les essais avec les flux, tels que le borax ou le sel de phosphore, sont les plus caractéristiques.

On doit, dans ces expériences, observer surtout les variations de couleur ou de transparence qu'éprouve le bouton en le portant dans les différentes parties du dard.

Le chalumeau que nous venons de décrire produit une température supérieure à celle des meilleures forges d'essais.

On emploie quelquefois d'autres chalumeaux qui donnent des températures plus élevées encore et servent à fondre les corps les plus réfractaires. Le plus simple de ces instruments se compose d'un jet d'hydrogène ou d'une flamme d'alcool et d'éther dont la combustion est entretenue par un courant d'oxygène. Le gazomètre de M. Mitscherlich (*fig.* 169) est particulièrement propre à ce genre d'expériences.

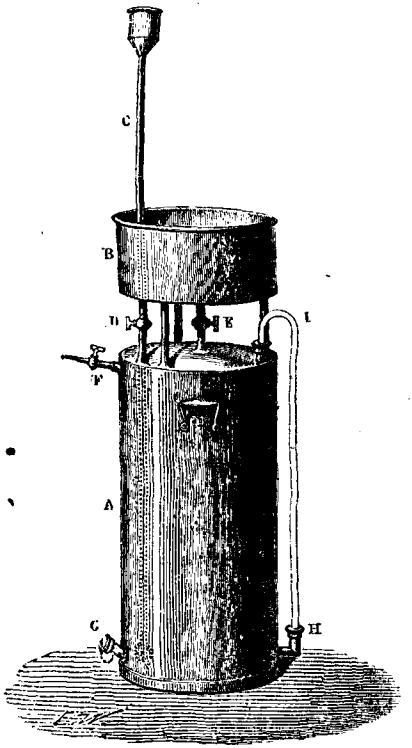


Fig. 169.

La chaleur produite est plus intense lorsqu'on soumet l'oxygène à une forte pression.

A défaut de gazomètre, on peut se servir de deux vessies d'inégale grosseur; elles suffisent déjà pour fondre l'extrémité d'un fil de platine d'un demi-millimètre de diamètre, et pour arrondir les arêtes d'une esquille de quarz; mais alors il faut avoir le *chalumeau de Daniell* (*fig.* 170),

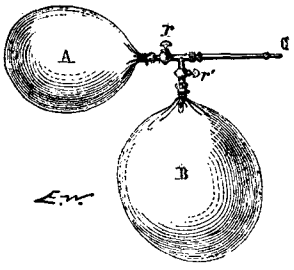


Fig. 170.

B Vessie à hydrogène. — A Vessie à oxygène. — *r* Robinet vissé au tube intérieur par où s'écoule l'oxygène. — *r'* Robinet vissé au tube extérieur par où s'écoule l'hydrogène. — C Bec du chalumeau où aboutissent les deux tubes et où se mêlent les deux gaz.

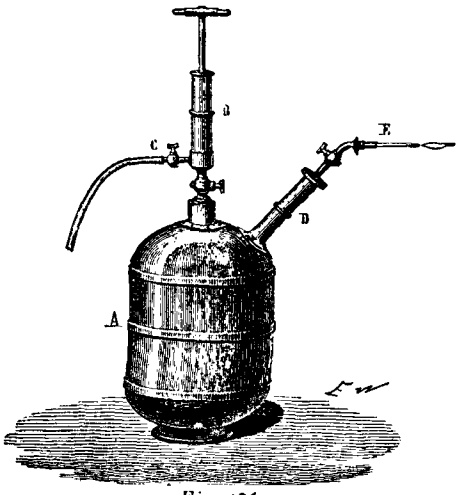


Fig. 171.

qui consiste en deux tubes métalliques concentriques, se terminant par une petite chambre unique percée, qui est le bec du chalumeau. Les diamètres des tubes sont tels, que la pression exercée sur les vessies étant la même, le volume du gaz qui s'écoule par l'un des deux tubes est le double du volume qui s'écoule par l'autre. Le tube intérieur, qui a le plus petit diamètre, se visse au robinet de la petite vessie à oxygène ; le tube extérieur se visse au robinet de la vessie à hydrogène.

Le chalumeau à gaz qui produit le plus de chaleur est celui de Newmann. Cet instrument se compose d'une boîte métallique A à laquelle est adaptée une pompe foulante B, qui introduit et comprime dans la boîte un mélange formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène (*fig.* 171). Les gaz sont amenés dans la pompe par un tube latéral C. La boîte porte un ajutage à robinet terminé par un tube capillaire de verre E; on met le feu au mélange qui sort par l'extrémité de ce tube. Pour empêcher la combustion de se propager dans l'intérieur de la boîte, ce qui occasionnerait une violente explosion, on fait précéder l'ajutage par où sort le gaz d'un tube D rempli d'un grand nombre de rondelles de toile métallique très-fine. Ces précautions n'empêchent pas que le chalumeau de Newmann ne soit d'un usage très-dangereux.

Le chalumeau de Clarke (*fig.* 172) diffère de celui de Newmann en ce que la capacité de la boîte C est divisée par des cloisons à travers lesquelles le gaz ne peut s'échapper qu'en traversant une couche d'huile et plusieurs toiles métalliques très-fines. Le mélange gazeux est contenu dans une vessie A en communication avec le corps de pompe B. On est moins exposé au danger d'une explosion avec cet appareil qu'avec celui de Newmann.

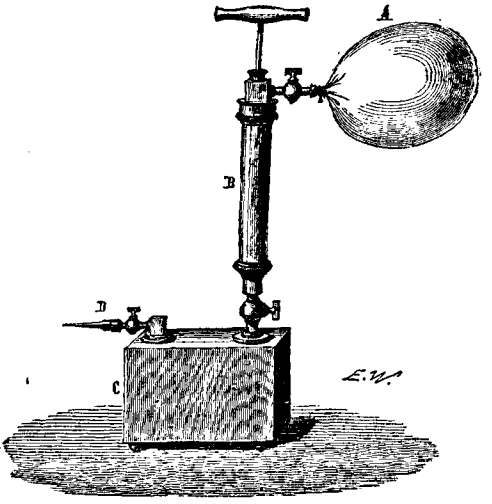


Fig. 172.

Il est mieux de ne faire le mélange gazeux que très-près de l'orifice où il doit brûler. Pour cela on fait arriver séparément les deux gaz à l'entrée d'un tube A, rempli de toiles métalliques (*fig.* 173), en se servant de deux gazomètres disposés de manière à donner, l'un 2 volumes d'hydrogène, l'autre 1 volume d'oxygène, dans le même temps.

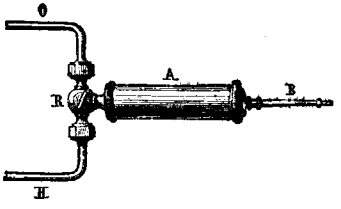


Fig. 173.

Les deux gaz se mêlent dans ce tube après avoir passé par le robinet R à triple ouverture, l'oxygène étant amené par le tube O et l'hydrogène par le tube H.

On a proposé récemment de substituer au mélange d'oxygène et d'hydrogène un mélange de 2 volumes d'oxyde de carbone et de 1 volume d'oxygène, qui donne une température moins élevée, mais dont l'usage ne paraît pas présenter de dangers (M. Reich).

On doit à M. Desbassayns de Richemond la construction d'un chalumeau particulier, appelé *chalumeau aérhydrique,* qui a reçu dans ces dernières années plusieurs applications utiles. Un appareil dont la construction est fondée sur le même principe que le briquet à gaz hydrogène permet d'obtenir un jet continu d'hydrogène que l'on enflamme à l'orifice d'un bec de chalumeau, après l'avoir mêlé à une très-petite distance de cet orifice avec un courant d'air convenablement ménagé que fournit un soufflet pareil à celui des tables d'émailleurs. Les gaz sont amenés dans le bec du chalumeau par des tubes flexibles de caoutchouc, qui permettent de promener le dard de la flamme dans toutes les directions. Le

chalumeau aérhydrique est employé pour faire des *soudures autogènes*, c'est-à-dire des soudures d'un métal sur lui-même, sans intermédiaire. Ainsi, en rapprochant deux feuilles de plomb bord à bord et en promenant sur la jointure le dard du chalumeau en même temps qu'un lingot de plomb qu'on tient en avant de la flamme, on parvient à souder le métal sur lui-même. Ce genre de soudure est plus résistant que la soudure à l'étain : on l'applique à la construction des chambres de plomb qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique ; on l'emploie aussi pour confectionner des chaudières, des entonnoirs, pour réunir des tuyaux, etc.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

L'azote, en se combinant avec l'oxygène, forme une série complète de combinaisons, dans lesquelles la loi de Dalton sur les proportions multiples, et celle de Gay-Lussac sur les volumes, ont trouvé une confirmation remarquable.

En prenant une quantité d'azote invariable, soit 175 parties, ou un équivalent, on trouve que les quantités pondérables d'oxygène qui se combinent avec 175 d'azote sont représentées par les nombres 100, 200, 300, 400 et 500. De là les formules suivantes :

		Azote.	Oxygène.
Protoxyde d'azote.....	AzO	= 175	+ 100
Bi-oxyde d'azote.....	AzO^2	= 175	+ 200
Acide azoteux.....	AzO^3	= 175	+ 300
Acide hypo-azotique.....	AzO^4	= 175	+ 400
Acide azotique.....	AzO^5	= 175	+ 500

En comparant les volumes d'azote et d'oxygène qui s'unissent, pour former les composés précédents, avec le volume de la combinaison produite, on reconnaît que ces volumes sont entre eux dans des rapports très-simples.

En effet, le protoxyde d'azote est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes. Le bi-oxyde d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène, unis sans condensation, et l'acide hypo-azotique est représenté par 2 volumes d'azote combinés avec 4 volumes d'oxygène, formant 4 volumes d'acide.

On a ainsi :

2 vol. d'azote + 1 vol. d'oxygène = 2 vol. de protoxyde d'azote ;
2 — + 2 — = 4 vol. de bi-oxyde ;
2 — + 4 — = 4 vol. d'acide hypo-azotique.

Gay-Lussac a constaté que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène ; le mode de condensation de ce composé n'est pas encore connu.

L'acide azotique anhydre contient 2 volumes d'azote et 5 volumes d'oxygène; on ne connaît pas non plus le mode de condensation de ce corps.

ACIDE AZOTIQUE. AzO^5.

Az.....	175.....	25,92.....	2 vol.
O^5.....	500.....	74,08.....	5 vol
	675	100,00	

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE.

L'acide azotique anhydre a été découvert et étudié par M. H. Deville.

PROPRIÉTÉS.

Cet acide est solide ; il se présente en cristaux volumineux, qui peuvent avoir plus de 1 centimètre de côté, et qui dérivent d'un prisme à base rhomboïdale à 4 ou à 6 pans. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau en dégageant de la chaleur, mais sans se décomposer.

L'acide azotique anhydre fond entre 29 et 30°, et bout à 50°, en donnant des vapeurs rutilantes dues à une décomposition partielle.

Il se combine avec le gaz ammoniac en produisant un mélange d'acide hypo-azotique et d'azotate d'ammoniaque.

Il attaque fortement toutes les matières organiques.

ANALYSE.

On décompose un poids connu de cet acide en le réduisant en vapeurs et le faisant passer sur du cuivre métallique chauffé au rouge, qui retient l'oxygène. On dose l'azote par une pesée ou par une mesure de volume.

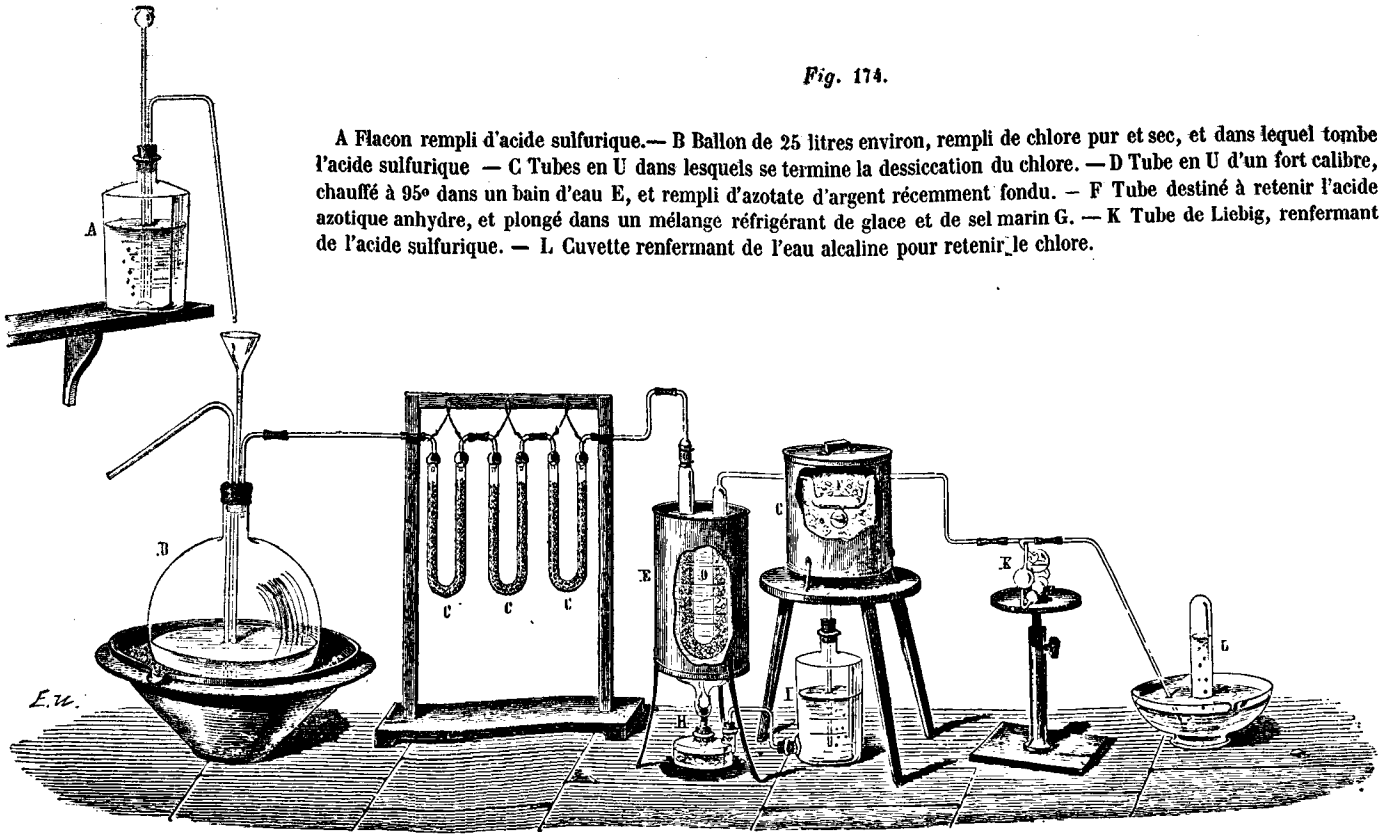
PRÉPARATION.

On obtient l'acide azotique anhydre en décomposant l'azotate d'argent par le chlore, sous l'influence d'une faible élévation de température. La réaction commence à la température de 95°, mais elle continue ensuite d'elle-même. Il se dégage des vapeurs rouges que l'on condense dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant ; on constate pendant cette expérience un dégagement d'oxygène.

L'appareil se compose de plusieurs pièces de verre, qui sont réunies par des soudures faites à la lampe, car on ne peut employer le caoutchouc, qui serait rapidement détruit par les vapeurs d'acide azotique anhydre (*fig.* 174). Le courant de chlore est fourni par un grand ballon plein de chlore sec dans lequel on fait arriver un filet continu d'acide sulfurique concentré.

Les cristaux que l'on obtient de cette manière sont baignés d'une petite quantité de liquide que l'on sépare par décantation. On fait passer ensuite dans l'appareil un courant d'acide carbonique sec, et l'on introduit les cristaux dans des tubes qu'on ferme aux deux bouts. Il arrive souvent

Fig. 174.



A Flacon rempli d'acide sulfurique.— B Ballon de 25 litres environ, rempli de chlore pur et sec, et dans lequel tombe l'acide sulfurique — C Tubes en U dans lesquels se termine la dessiccation du chlore. — D Tube en U d'un fort calibre, chauffé à 95° dans un bain d'eau E, et rempli d'azotate d'argent récemment fondu. — F Tube destiné à retenir l'acide azotique anhydre, et plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin G. — K Tube de Liebig, renfermant de l'acide sulfurique. — L Cuvette renfermant de l'eau alcaline pour retenir le chlore.

que l'acide anhydre se liquéfie dans ces tubes et les brise avec explosion au bout de quelque temps.

Acide azotique hydraté.

On donne souvent à l'acide azotique hydraté le nom d'*acide nitrique*, ou celui d'*eau forte*.

HISTORIQUE.

Geber, alchimiste arabe (de la fin du huitième siècle ou du commencement du neuvième), est le premier auteur connu qui ait décrit un procédé pour préparer l'acide azotique. « Prenez, dit-il, une livre de vitriol de Chypre (sulfate de cuivre), une livre et demie de salpêtre (azotate de potasse), et un quart d'alun de Jameni; soumettez le tout à la distillation, pour en retirer une liqueur qui a une grande force de dissolution. Cette force est augmentée lorsqu'on y ajoute un quart de sel ammoniac; car alors cette liqueur dissout l'or, l'argent et le soufre. » (*De invent. verit.*, t. XXIII, p. 182, *in Alchimia Geberi.*) (Hoefer, *Histoire de la chimie.*)

Albert le Grand, (né en 1193, nommé évêque de Ratisbonne par le pape Alexandre IV en 1259) a décrit aussi avec beaucoup d'exactitude la préparation de l'acide nitrique, qu'il appelle *eau prime*, ou l'eau philosophique au premier degré de perfection; il en indique les principales propriétés, et surtout celle de séparer l'argent de l'or et d'oxyder les métaux. Voici ce qu'il dit dans son *Traité de chimie* (Theatr. chim., t. IV, p. 937) : « Prenez deux parties de vitriol romain, deux parties de nitre, et une partie d'alun calciné; soumettez ces matières bien pulvérisées et mélangées à la distillation dans une cornue de verre. Il faut avoir soin de fermer exactement toutes les jointures, afin que les esprits ne s'échappent pas (*ne spiritus possint evaporari*). On commence par chauffer d'abord lentement, puis de plus en plus fort. Le liquide ainsi obtenu dissout l'argent (*est dissolutiva lunæ*), sépare l'or de l'argent, transforme le mercure et le fer en chaux (oxydes) : *aurum ab argento separat, mercurium et martem calcinat, convertit in calces.* »

Il remarque aussi que la dissolution de l'argent, dans cette eau prime, communique à la peau une couleur noire qui s'enlève très-difficilement (*tingit cutem hominis nigro colore et difficulter mobili*). C'était le nitrate d'argent.

L'eau seconde était une espèce d'eau régale, faite en mêlant quatre parties d'eau prime avec une partie de sel ammoniac. Elle était destinée à dissoudre l'or (Hoefer).

Raymond Lulle (né à Majorque en 1235), à qui on a attribué à tort la découverte de l'acide azotique, préparait cet acide en distillant un mélange de salpêtre et d'argile. Il lui a donné le nom d'*eau forte* qui a été conservé jusqu'à notre époque.

On voit que l'auteur de la découverte de l'acide azotique est encore inconnu, car il ne paraît pas qu'on puisse en faire honneur à Geber lui-

même, qui ne fait autre chose que d'indiquer une manière de le préparer. Peut-être doit-on faire remonter cette découverte à l'antiquité la plus reculée.

Cavendish a fait connaître, en 1784, les principes constituants de l'acide azotique, et Gay-Lussac, en 1816, en a déterminé la véritable composition.

PROPRIÉTÉS.

L'acide azotique hydraté, aussi concentré que possible, retient 14,5 pour 100 d'eau; dans cet état de concentration, il a pour formule AzO^5,HO.

L'acide azotique est liquide, incolore, fumant à l'air, très-corrosif; on le considère comme un violent poison.

Il agit sur tous les corps organiques et les détruit rapidement.

Une petite quantité appliquée sur la peau la désorganise et la teint en jaune. L'acide azotique produit une coloration semblable lorsqu'il agit sur la plupart des matières organiques azotées. Cette propriété est souvent utilisée dans l'industrie pour teindre en jaune les plumes, la soie, etc. Elle sert à reconnaître dans l'analyse de petites quantités d'acide azotique libre, car elle n'appartient pas aux azotates.

L'acide azotique agit sur la teinture de tournesol comme un acide énergique et la rougit fortement; il détruit toutes les matières colorantes, et même l'indigo. On se sert ordinairement de la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique, pour reconnaître la présence de l'acide azotique dans une liqueur. L'indigo, qui résiste à l'action de tous les acides, même à celle de l'acide sulfurique concentré, est immédiatement détruit et coloré en jaune, sous l'influence d'une faible quantité d'acide azotique.

La densité de l'acide azotique à 18° est égale à 1,510 (Gay-Lussac). L'acide azotique bout à 86°, et se solidifie en une masse butyreuse à — 50°.

L'acide azotique peut se décomposer, dans un grand nombre de cas, en eau, en azote et en oxygène, ou bien en oxygène et en un composé moins oxygéné que l'acide azotique. On le considère comme un des oxydants les plus énergiques que l'on connaisse.

Des vapeurs d'acide azotique que l'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge (*fig.* 175), ou même à une température moins élevée, se décomposent de la manière suivante :

$$AzO^5,HO = HO + AzO^4 + O.$$

Sous l'influence d'une température blanche, l'acide azotique se transforme en oxygène et en azote (M. Mitscherlich).

La lumière peut, ainsi que la chaleur, déterminer la décomposition de l'acide azotique; mais l'action s'arrête à un certain moment, parce

qu'à mesure que l'acide se décompose, il s'affaiblit; et l'acide azotique faible n'est plus décomposé par la lumière.

L'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, agit sur l'acide azotique,

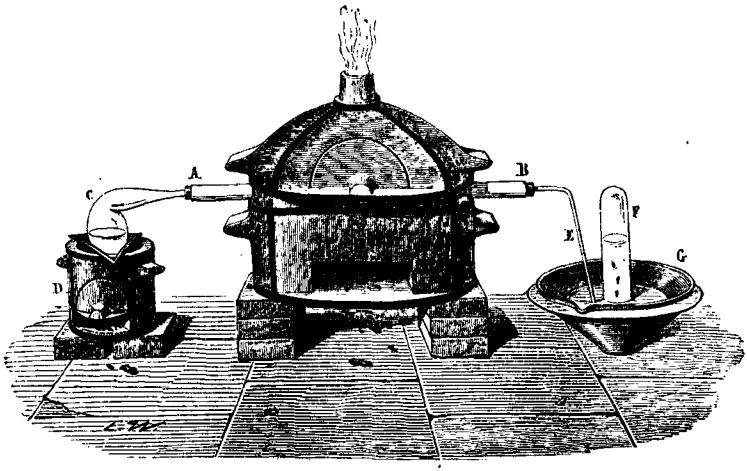


Fig. 175.

et le décompose même avec détonation; il se produit dans ce cas de l'eau et de l'azote : $AzO^5,HO + H^5 = 6HO + Az$.

Le charbon peut aussi décomposer très-facilement l'acide azotique : il se forme de l'acide carbonique et du deutoxyde d'azote ou de l'acide hypo-azotique. Un charbon ardent que l'on jette dans de l'acide azotique concentré continue à brûler avec beaucoup de vivacité.

Le phosphore, le soufre et l'iode, décomposent l'acide azotique sous l'influence de la chaleur, s'oxydent et se transforment en acides phosphorique, sulfurique et iodique; mais le chlore, le brôme et l'azote n'exercent aucune action sur l'acide azotique.

On décompose l'acide azotique monohydraté lorsqu'on cherche à lui enlever son équivalent d'eau : ainsi, lorsqu'on distille 1 partie d'acide azotique avec 5 parties d'acide sulfurique concentré dont l'affinité pour l'eau est très-grande, on produit de l'acide hypo-azotique et de l'oxygène. Toutefois cette décomposition est lente. Une partie considérable de l'acide passe à la distillation sans avoir subi d'altération. On concentre même quelquefois l'acide azotique étendu, en le distillant avec une quantité d'acide sulfurique égale à trois fois son volume; si cette quantité était plus considérable, une partie de l'acide azotique serait décomposée.

L'acide azotique hydraté, AzO^5,HO, paraît avoir une certaine affinité pour l'eau ; en effet, lorsqu'on le mêle avec ce liquide, on observe une élévation de température que l'on suppose être produite par une combinaison entre l'eau et l'acide. L'acide azotique monohydraté qu'on ajoute

à une dissolution d'azotate de chaux ou d'azotate de cuivre détermine la précipitation de ces sels en s'emparant de l'eau qui les tient en dissolution.

L'acide azotique très-concentré entre en ébullition à la température de 86°; si l'on continue à le faire bouillir pendant quelque temps, il se décompose en acide hypo-azotique et en oxygène, et devient plus aqueux.

A mesure que l'acide se décompose, son point d'ébullition s'élève, et se fixe au bout d'un certain temps à 123°.

L'acide qui entre en ébullition à 123° a pour composition $AzO^5,4HO$; il est considéré comme l'hydrate le plus stable : lorsqu'on distille de l'acide azotique très-aqueux, contenant plus de 4 équivalents d'eau, l'excès d'eau se dégage et bientôt l'acide est ramené à l'état de $AzO^5,4HO$ distillant à 123°. Cet hydrate a pour densité 1,42.

On voit donc que l'acide très-concentré s'étend par la distillation, et que l'acide très-étendu se concentre par l'action de la chaleur.

La densité de l'acide azotique diminue à mesure qu'on l'étend d'eau; ce fait est indiqué dans la table suivante, que l'on doit à M. Thenard :

Densité.	Acide réel pour 100 parties.
1,513	85,7
1,498	84,2
1,470	72,9
1,434	62,9
1,422	61,9
1,376	51,7

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES HYDRACIDES. — EAU RÉGALE.

On peut dire, d'une manière générale, que l'acide azotique, en agissant sur un hydracide, tend toujours à former de l'eau, à isoler le radical de l'hydracide et à se changer lui-même en acide hypo-azotique.

Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique nommé *eau régale*, qui sert à dissoudre les métaux, et principalement l'or et le platine, a été l'objet de nombreuses recherches.

L'eau régale s'obtient en mélangeant 1 partie d'acide azotique avec 3 ou 4 parties d'acide chlorhydrique. Ces deux acides agissent l'un sur l'autre et dégagent du chlore :

$$AzO^5 + HCl = AzO^4 + HO + Cl.$$

L'eau régale peut donc produire tous les phénomènes d'oxydation ou de chloruration qui sont dus au chlore.

Elle dissout les métaux inattaquables par les acides simples, comme l'or et le platine.

Les premières recherches sur la nature de l'eau régale sont dues à M. E. Davy. En distillant un mélange de sel marin et d'acide azotique

concentré, ce chimiste obtint un gaz jaune orangé, qu'il reconnut pour un mélange de chlore et d'un gaz particulier, facilement absorbable par l'eau. Il confirma une observation de Berthollet relative à l'action mutuelle du chlore et du deutoxyde d'azote, et il considéra comme de l'acide hypo-azotique le gaz rutilant qui se produit dans cette circonstance.

M. Baudrimont eut l'idée de condenser dans un mélange réfrigérant les produits que dégage l'eau régale chauffée de 90° à 100°. Il obtint ainsi un liquide jaune rouge, bouillant vers — 7°, auquel il attribua la formule AzO^3Cl^2. Ce composé pourrait donc être considéré comme de l'acide azotique dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

Gay-Lussac reprit l'étude de cette question et obtint deux combinaisons de bi-oxyde d'azote et de chlore, qui sont représentées par les formules AzO^2Cl^2 et AzO^2Cl. Ces deux corps se produisent dans les circonstances suivantes : 1° dans la réaction de l'acide azotique sur le sel marin ; 2° en chauffant vers 86° un mélange de 3 volumes d'acide chlorhydrique et de 1 volume d'acide azotique; 3° en faisant arriver du chlore et du bi-oxyde d'azote dans un récipient refroidi.

Le composé AzO^2Cl^2 peut être considéré comme de l'acide hypo-azotique dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de chlore; c'est un liquide rouge brun qui bout vers — 7°. On a proposé de l'appeler *acide hypochloro-azotique*.

L'autre composé AzO^2Cl représente de l'acide azoteux dans lequel 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'oxygène ; il est un peu plus volatil que le premier et se produit surtout vers la fin de la décomposition de l'eau régale. On pourrait nommer ce composé *acide chloro-azoteux*.

Quand on dissout de l'or dans l'eau régale sous l'influence de la chaleur, l'eau régale se décompose comme si elle n'était pas en présence d'un métal ; l'or s'empare du chlore qui est mis en liberté, et il se dégage un mélange des deux composés AzO^2Cl, AzO^2Cl^2. Ainsi ce n'est pas à la décomposition de ces corps qu'il faut attribuer les propriétés dissolvantes de l'eau régale.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES MÉTAUX.

L'acide azotique est sans action sur l'or, le platine, le rhodium et l'iridium. Parmi les autres métaux, la plupart sont oxydés et transformés en azotates par l'acide azotique.

Tous les azotates étant solubles, on comprend que l'acide azotique soit généralement employé pour *attaquer* les métaux.

L'action de l'acide azotique sur les principaux métaux est représentée par les formules suivantes :

$$4(AzO^5,HO) + 3Cu = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$
$$4(AzO^5,HO) + 3Ag = 3(AgO,AzO^5) + A\,^2Oz + 4HO$$

On voit que le cuivre et l'argent sont transformés par l'acide azotique en azotates, et qu'il se dégage dans cette réaction du deutoxyde d'azote.

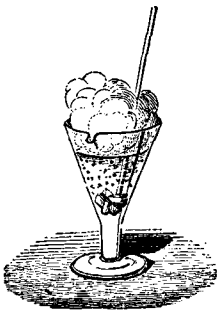


Fig. 176.

Toutefois le deutoxyde d'azote qui se produit n'est pur que si l'acide azotique a été préalablement étendu d'eau. En effet, lorsqu'on emploie de l'acide concentré, le deutoxyde d'azote est toujours accompagné de vapeurs rutilantes dues à la production d'acide hypo-azotique (*fig.* 176).

La réaction de l'acide azotique sur l'étain ne produit pas d'azotate métallique comme dans les exemples précédents, mais un corps blanc insoluble dans l'acide azotique, qui est de l'acide métastannique :

$$2(AzO^5,HO) + Sn = SnO^2 + 2AzO^4 + 2HO.$$

On observe en outre, dans l'action de l'acide azotique sur l'étain, la production d'une certaine quantité d'ammoniaque qui reste unie à l'acide azotique. Dans ce cas, l'eau elle-même concourt à l'oxydation de l'étain, et son hydrogène se combine, à l'état naissant, avec l'azote et l'acide azotique pour former de l'ammoniaque :

$$AzO^5,3HO + 4Sn = 4SnO^2 + AzH^3.$$

Quand on dissout du fer dans de l'acide azotique très-étendu, il se forme un azotate double d'ammoniaque et de protoxyde de fer, ou d'ammoniaque et de peroxyde de fer, suivant la température à laquelle on opère et le degré de concentration de l'acide.

Il se forme aussi de l'ammoniaque quand on dissout dans l'acide azotique étendu l'amalgame de potassium ou de sodium, et, en général, un métal facilement oxydable ; mais il ne se produit pas d'ammoniaque dans l'action de l'acide azotique sur le cuivre, le mercure, l'argent, etc.

L'eau exerce dans la réaction de l'acide azotique sur les métaux une influence qui est l'inverse de celle qu'on aurait pu supposer.

On a vu que l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO se décompose par la distillation, et se transforme en $AzO^5,4HO$. Ce dernier acide paraît donc être plus stable que l'acide monohydraté.

On pourrait croire, d'après cela, que l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO céderait plus facilement l'oxygène aux métaux que l'acide $AzO^5,4HO$; cependant le contraire a lieu.

Tandis que le fer, le cuivre, l'étain sont attaqués rapidement par l'acide $AzO^5,4HO$, ces métaux se conservent sans altération dans l'acide monohydraté : le fer, par exemple, peut rester indéfiniment dans de l'acide azotique monohydraté sans présenter de traces d'oxydation.

La température peut exercer aussi de l'influence sur l'oxydation des métaux par l'acide azotique. On a reconnu, en effet, qu'un acide azotique refroidi à — 16° n'attaque le cuivre dans aucun cas.

L'acide azotique tient souvent en dissolution de l'acide azoteux AzO^3 ou de l'acide hypo-azotique AzO^4 ; ces acides, étant moins stables que l'acide azotique, augmentent par leur présence les propriétés oxydantes de l'acide azotique.

M. Millon a examiné l'influence que l'acide azoteux exerce sur les propriétés de l'acide azotique.

D'après ce chimiste, l'acide azotique, pour peu qu'il contienne des traces d'acide azoteux, acquiert la propriété de précipiter l'iode des iodures, le soufre des sulfures ; il colore en brun les sels de fer au minimum, et en vert le cyanoferrure de potassium ; l'acide azotique pur ne produit aucun de ces phénomènes d'oxydation.

Gay-Lussac a prouvé que lorsqu'on met un métal, du cuivre, par exemple, en contact avec un acide azotique très-étendu et tenant en dissolution de l'acide azoteux, la quantité de cuivre dissoute est proportionnelle à la quantité d'acide azoteux qui se trouve dans la liqueur. Dans ce cas, l'acide azotique étendu n'exerce pas d'action sur le métal.

MOYENS DE RECONNAITRE DE PETITES QUANTITÉS D'ACIDE AZOTIQUE.

La recherche de petites quantités d'acide azotique est souvent difficile. En effet, cet acide ne forme avec les bases aucun précipité insoluble dans l'eau. Toutefois, on peut reconnaître l'acide azotique au moyen des réactions suivantes :

1° L'acide azotique, mêlé à l'acide chlorhydrique, forme de l'eau régale qui jouit de la propriété de dissoudre l'or en se colorant en jaune.

2° L'acide azotique, chauffé avec de la tournure de cuivre, dégage du deutoxyde d'azote qui se transforme à l'air en acide hypo-azotique, reconnaissable à sa couleur orangée et à son odeur nitreuse particulière.

3° L'acide azotique décolore immédiatement la dissolution sulfurique d'indigo et colore en jaune la soie et les tuyaux de plumes.

4° L'acide azotique colore en rouge brun le sulfate de fer mêlé à de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et froid ; cette coloration disparaît rapidement quand on chauffe le mélange. (Voy., pour plus de détails, les *Caractères distinctifs des azotates.*)

ANALYSE DE L'ACIDE AZOTIQUE.

On peut déterminer les quantités d'azote et d'oxygène qui constituent l'acide azotique en faisant passer, comme l'a indiqué Cavendish, une série d'étincelles électriques dans un mélange d'oxygène et d'azote en présence de la potasse. On dispose un tube présentant la forme d'un V renversé, et rempli de mercure, de manière que les deux extrémités ouvertes plongent dans deux verres séparés, contenant du mercure (*fig.* 177). On fait passer à la partie supérieure du tube une certaine quantité d'air

et un peu de potasse en dissolution ; on fait communiquer le mercure de l'un des verres avec une machine électrique, et le mercure de l'autre avec le sol au moyen d'une petite chaîne de fer. Après le passage d'un grand nombre d'étincelles, on trouve qu'il s'est formé de l'azotate de potasse, et l'on constate, en faisant l'analyse du résidu, que les deux gaz se sont combinés dans la proportion de 2 volumes d'azote contre 5 d'oxygène.

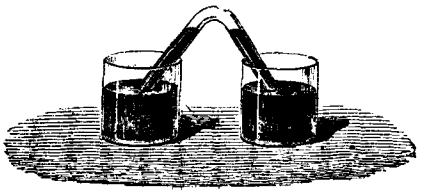


Fig. 172.

Gay-Lussac a déterminé exactement la composition de l'acide azotique en se fondant sur la composition du deutoxyde d'azote et en recherchant la quantité d'oxygène qu'absorbe le deutoxyde d'azote pour se transformer, en présence de l'eau, en acide azotique.

L'expérience a démontré que 4 volumes de deutoxyde d'azote absorbent 3 volumes d'oxygène pour se changer en acide azotique. Comme 4 volumes de deutoxyde d'azote contiennent 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxygène, l'acide azotique doit nécessairement être formé de 2 volumes d'azote, ou 1 équivalent, et de 5 volumes d'oxygène, ou 5 équivalents.

On peut encore déterminer la composition de l'acide azotique, et apprécier la quantité d'eau qu'il contient, en le combinant avec une base anhydre, comme l'oxyde de plomb, qui se substitue à l'eau contenue dans l'hydrate, et en soumettant ensuite à l'analyse l'azotate de plomb anhydre qui s'est formé.

Soit P un poids connu d'acide azotique hydraté ; on le mélange avec un excès d'oxyde de plomb, soit P′ le poids de cet oxyde ; la liqueur est évaporée à sec et le résidu pesé, soit P″ son poids : comme tout l'acide azotique a été transformé en azotate de plomb anhydre, la différence $P+P'-P''$ représente le poids de l'eau que contenait cet acide.

Pour établir la composition de l'acide azotique anhydre, on transforme un poids connu d'oxyde de plomb en azotate de plomb, au moyen d'un excès d'acide azotique qu'on évapore ensuite. On évalue la quantité d'azote contenu dans l'azotate de plomb en le chauffant avec un grand excès de cuivre métallique ; le sel est décomposé en oxyde de plomb, en oxygène qui se combine avec le cuivre, et en azote qui se dégage.

Si la décomposition est faite dans un appareil semblable à celui qui sert à déterminer la quantité d'azote contenue dans les corps organiques, il devient facile d'apprécier le volume, et, par suite, le poids de l'azote mis en liberté.

La somme de ce poids et de celui de l'oxyde de plomb, retranchée du poids de l'azotate de plomb, donne le poids de l'oxygène contenu

dans l'acide azotique. On trouve ainsi pour la composition en centièmes de cet acide, supposé anhydre :

Azote.....	25,92
Oxygène.....	74,08
	100,00

La quantité d'acide azotique qui sature 1 équivalent de base, par exemple 588,93 de potasse, est égale à 675; elle se compose de 5 équivalents d'oxygène = 500 et de 1 équivalent d'azote = 175. La formule de l'acide azotique anhydre est donc AzO^5.

MODES DE PRODUCTION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

L'acide azotique se trouve à l'état libre ou à l'état d'azotate d'ammoniaque dans l'eau de presque toutes les pluies d'orage; il est probable que, dans ce cas, l'oxygène et l'azote se sont combinés sous l'influence de l'électricité ; ce qui prouve la possibilité de cette combinaison, c'est l'expérience de Cavendish rapportée ci-dessus, et celle de MM. Fremy et E. Becquerel (*fig.* 178) dans laquelle une série d'étincelles électriques

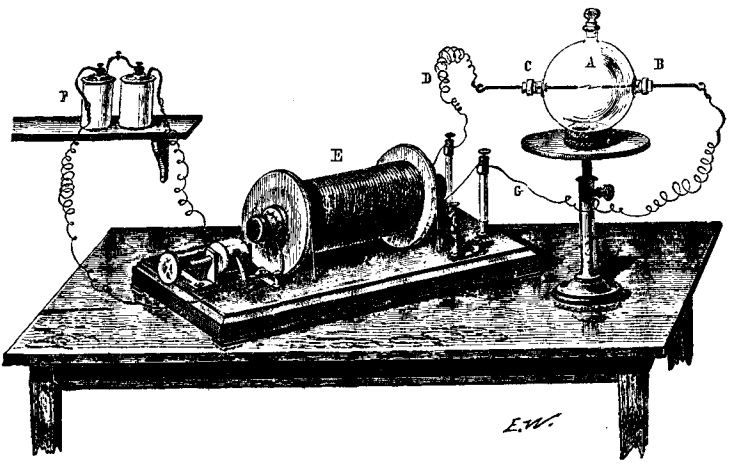


Fig. 178.

produites par un appareil de Ruhmkorff donne immédiatement naissance à des vapeurs rutilantes dans un mélange d'oxygène et d'azote : il serait cependant plus conforme aux faits observés dans ces derniers temps, d'admettre que l'acide azotique des pluies d'orage est le résultat de l'oxydation des principes constitutifs de l'ammoniaque, dont on a trouvé des traces dans l'air atmosphérique.

Nous rappellerons que l'on peut obtenir de l'acide azotique en faisant passer un mélange d'ammoniaque et d'oxygène ou d'air en excès sur de la mousse de platine :

$$AzH^3 + O^8 = AzO^5 + 3HO. \text{ (M. Kuhlmann).}$$

ou en décomposant l'ammoniaque par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. L'acide azotique ainsi formé peut être séparé par distillation.

Un grand nombre d'agents d'oxydation énergiques font passer à l'état d'acide azotique la totalité de l'azote contenu dans l'ammoniaque, et réciproquement, l'hydrogène naissant forme, avec les composés oxygénés de l'azote, de l'eau et de l'ammoniaque (M. Kuhlmann).

Quand on fait réagir un mélange d'ammoniaque et d'air humide sur de la craie humectée d'une dissolution de potasse et maintenue à la température de 100°, il se forme une certaine quantité d'azotate de potasse (M. Dumas).

Lorsqu'on fait passer du bi-oxyde d'azote sur de la chaux potassée maintenue à une température convenable, il se forme de l'azotate de potasse, et de l'ammoniaque se dégage (M. Gerhardt).

PRÉPARATION DE L'ACIDE AZOTIQUE DANS LES LABORATOIRES.

On retire l'acide azotique des azotates de potasse ou de soude, en décomposant ces sels par des acides plus fixes que l'acide azotique.

On a préparé pendant longtemps l'acide azotique en chauffant un mélange d'azotate de potasse et d'argile; mais on perdait dans cette opération une grande partie de l'acide azotique, qui était décomposé à la température élevée qu'il fallait employer pour déterminer la réaction de l'argile sur le nitre, et ce procédé a été abandonné.

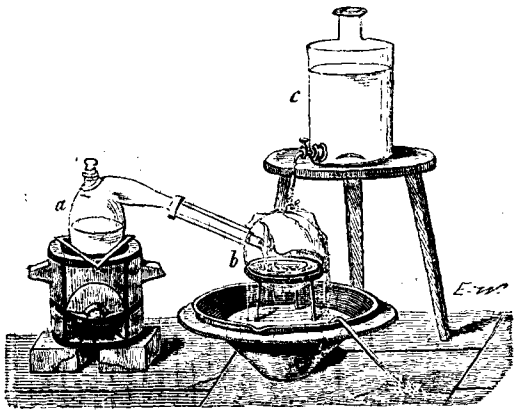


Fig. 179.

Toutefois, au point de vue théorique, cette réaction présente de l'importance, puisqu'elle démontre que des acides faibles, comme l'acide silicique ou l'alumine, peuvent déplacer un acide aussi énergique que l'acide azotique. Cette décomposition est due, comme nous le montrerons plus loin, à la fixité de l'acide silicique et de l'alumine.

On obtient l'acide azotique dans les laboratoires en chauffant dans une cornue de verre (*fig.* 179) 6 parties de nitre et 4 parties d'acide sulfurique du commerce :

$$KO,AzO^5 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,HO + KO,2SO^3,HO.$$

On observe dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique plusieurs phénomènes intéressants.

Au commencement de la distillation, il se dégage des vapeurs rutilantes dues à l'action de l'acide sulfurique, qui, se trouvant alors en grand excès par rapport à l'acide azotique, le décompose :

$$SO^3,HO + AzO^5,HO = SO^3,2HO + O + AzO^4.$$

Bientôt les vapeurs rutilantes cessent complétement de se manifester pour reparaître à la fin de l'opération, parce qu'à ce moment l'acide sulfurique redevient prédominant, et que la température du mélange s'élève beaucoup.

Dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on doit prendre 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'azotate de potasse, tandis que, théoriquement, 1 équivalent d'acide sulfurique serait suffisant; cet excès d'acide est utile parce que l'acide sulfurique tend toujours à former du bisulfate de potasse en réagissant sur l'azotate de potasse. Le prix de l'acide sulfurique est, d'ailleurs, beaucoup moins élevé que celui de l'azotate de potasse ; il vaut mieux, en conséquence, l'employer en excès que de laisser une partie de l'azotate non décomposée.

Si l'on eût opéré sur des équivalents égaux d'acide sulfurique et d'azotate de potasse, on n'aurait déplacé que la moitié de l'acide azotique contenu dans l'azotate, comme l'exprime l'équation suivante :

$$2(KO,AzO^5) + 2(SO^3,HO) = KO,2SO^3,HO + AzO^5,HO + KO,AzO^5.$$

Pour faire réagir le bisulfate de potasse sur le second équivalent d'azotate de potasse, il faudrait employer une température élevée qui décomposerait nécessairement une partie de l'acide azotique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE AZOTIQUE FUMANT.

On prépare dans les laboratoires l'acide azotique monohydraté et fumant en soumettant le nitre à l'action d'un excès d'acide sulfurique et distillant le mélange. On opère en général sur 1 kilogramme de nitre préalablement fondu et 950 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Ces quantités fournissent 620 à 625 grammes d'acide azotique concentré.

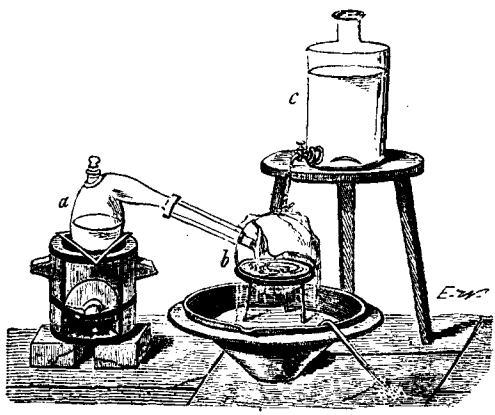


Fig. 179.

La distillation se fait dans une cornue de verre *a* dont le col entre dans un ballon refroidi *b* par un courant d'eau qui s'écoule du flacon *c* (*fig.* 179); on évite dans la disposition de cet appareil, l'emploi des bou-

chons de liége, qui se trouveraient rapidement détruits par les vapeurs d'acide azotique, et pourraient altérer la pureté de l'acide.

On prépare encore l'acide azotique fumant en distillant l'acide azotique du commerce avec trois fois son volume environ d'acide sulfurique concentré : on ne recueille que la moitié du volume de l'acide azotique employé ; on le distille une seconde fois après l'avoir mêlé avec son volume d'acide sulfurique, et on le soumet à une dernière distillation pour le séparer de l'acide sulfurique qu'il a toujours entraîné. Quand l'acide fumant est coloré en jaune, on le décolore facilement en l'agitant avec de l'acide plombique, qui est insoluble dans l'acide concentré, de même que l'azotate de plomb qui se forme dans cette réaction.

PRÉPARATION DE L'ACIDE AZOTIQUE EN GRAND.

Le procédé qui sert à préparer en grand l'acide azotique est le même que celui des laboratoires; seulement on remplace souvent l'azotate de potasse dans la préparation industrielle de l'acide azotique par l'azotate de soude, qui est d'un prix moins élevé et qui donne, par sa décomposition, une plus grande quantité d'acide azotique, puisque l'équivalent de la soude 387 étant plus léger que celui de la potasse 589, l'azotate de soude contient sous le même poids plus d'acide azotique que l'azotate de potasse.

Cette opération s'exécutait autrefois dans des cylindres de fonte A,A,

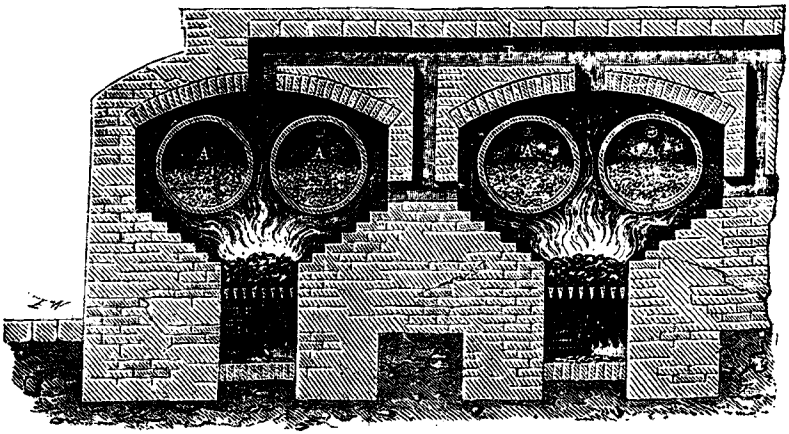


Fig. 180. — *Coupe transversale du fourneau.*

ayant une capacité qui leur permettait de recevoir une charge de 100 à 150 kilogrammes d'azotate de soude (*fig.* 180, 181 et 182).

L'azotate de soude est mélangé de 80 pour 100 d'acide sulfurique à 60 ou 62° de l'aréomètre de Baumé.

Le cylindre communique par des tuyaux de grès ou de verre avec

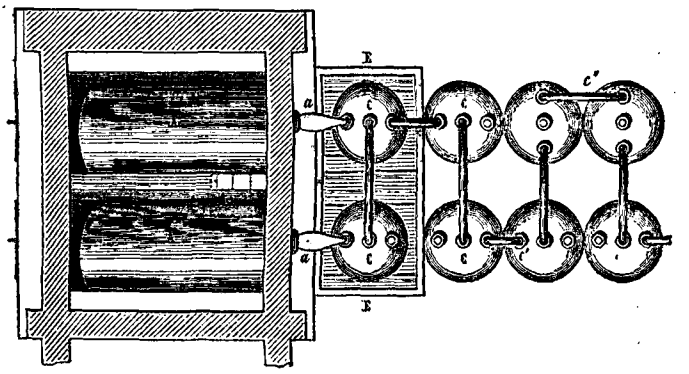


Fig. 181. — *Plan général de l'appareil.*

douze ou quinze tourilles à trois tubulures contenant un peu d'eau ; les

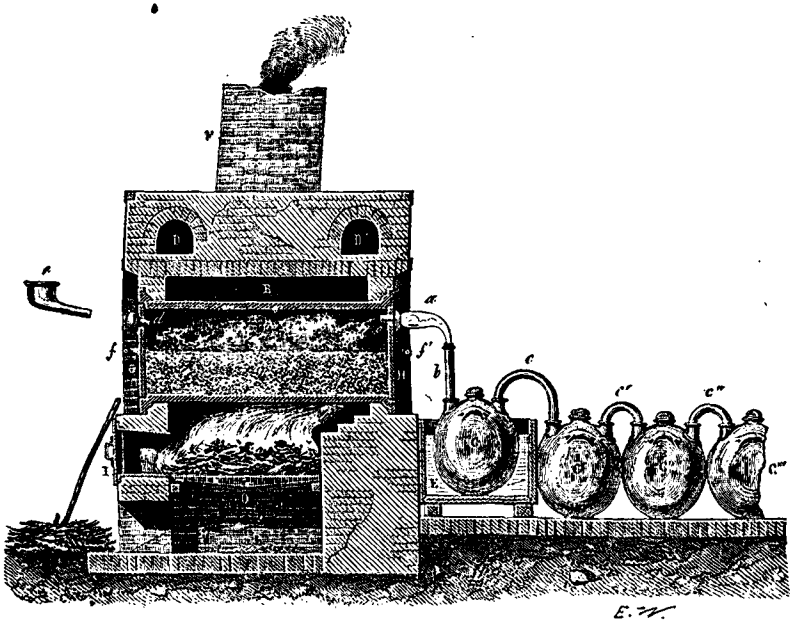


Fig. 182. — *Coupe du fourneau par un plan vertical passant par l'axe du cylindre de décomposition.* — *a*, Allonge en verre. — C, C', C'', Tourilles de condensation. — *c*, *c'*, *c''*, etc., Tubes en verre et en grès. — E, Cuve remplie d'eau destinée à faciliter la condensation des vapeurs acides dans les tourilles. — O, Foyer destiné à chauffer les cylindres. — D, Canal dans lequel se rendent les produits de la combustion. — *e*, Entonnoir de plomb qui sert à introduire l'acide sulfurique dans les cylindres.

premières tourilles sont souvent placées dans des cuves et refroidies par de l'eau.

L'application de la chaleur doit être graduelle, et, vers la fin de l'opération, le cylindre est chauffé jusqu'au rouge.

L'acide qui se condense dans les tourilles est coloré en jaune orangé et tient en dissolution un peu d'acide sulfurique entraîné, de l'acide hypo-azotique produit par la décomposition d'une partie de l'acide azotique et du chlore provenant des chlorures contenus dans l'azotate employé.

Pour rendre l'acide azotique incolore et propre à être livré au commerce, on le fait bouillir pendant quelque temps dans des vases de verre ou de grès. Pendant cette ébullition, il s'échappe avec le chlore et l'acide hypo-azotique des vapeurs d'acide azotique que l'on peut condenser en les faisant passer dans quelques tourilles tubulées mises en communication entre elles et avec le vase où la rectification s'opère.

L'acide qui est livré au commerce marque ordinairement 36 ou 40°; lorsqu'il doit servir à la fabrication de l'acide sulfurique, on l'emploie à 32°.

100 kilogrammes d'azotate de soude produisent environ 130 kilogrammes d'acide azotique à 36°, et 85 kilogrammes de sulfate de soude. Ce dernier sel est utilisé dans la fabrication du verre commun ou dans la préparation de la soude artificielle. Il contient des quantités notables de fer emprunté à la matière même des cylindres : aussi ces appareils subissent-ils une altération assez prompte, surtout dans la partie qui est exposée aux vapeurs; on rend leur usure plus uniforme en les retournant de temps en temps. Pour conserver les cylindres, on emploie dans la décomposition de l'azotate de soude un acide sulfurique qui ne marque jamais moins de 60° : un acide plus faible les détruirait très-rapidement.

On a remplacé dans plusieurs usines l'appareil décrit précédemment par une espèce de cornue de fonte communiquant avec une série de vases condensateurs de grès. La figure 183 représente un appareil de ce genre.

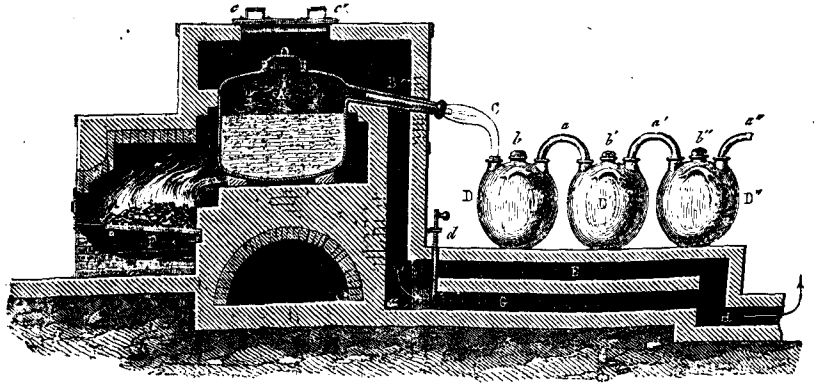


Fig. 183.

A est un vase de fonte, de 1 mètre cube environ de capacité, qui

porte à sa partie supérieure une large ouverture qu'on peut fermer au moyen d'un couvercle de fonte luté avec un mélange d'argile et de plâtre. Au-dessus de cette ouverture, la paroi du fourneau est remplacée par un obturateur de fonte *cc'* rempli de cendres, qui peut être enlevé à volonté, quand on veut charger la cornue ou retirer les résidus de l'opération. Le vase A porte latéralement une large tubulure B qu'on préserve de l'action des vapeurs acides en la revêtant intérieurement d'un manchon de grès; on interpose un lut d'argile réfractaire entre ces deux pièces. Les vapeurs passent ensuite dans l'allonge C, qui est de verre, afin qu'on puisse juger de leur coloration, et de là dans des vases condensateurs D, D', D'' qui communiquent par des tubes de grès recourbés *a*, *a'*, *a''*. Chacun de ces vases porte une petite tubulure *b*, *b'*, *b''* qui sert à introduire de l'eau quand on ne veut pas obtenir de l'acide très-concentré.

On charge la cornue d'un mélange de 250 kilogrammes d'azotate de soude et de 284 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° ou de 325 kilogrammes d'acide à 60°. Le fourneau est construit de manière que la flamme du foyer F enveloppe complétement la cornue; par cette disposition, les vapeurs acides ne peuvent se condenser contre les parois de l'appareil, et la fonte se détruit moins rapidement. Les produits de la combustion se rendent dans une cheminée traînante formée de deux conduits séparés E et G. Lorsque les vases D, D', D'' ne contiennent pas d'eau, ils pourraient se briser en recevant l'acide bouillant qui arrive par la tubulure C; on a soin, dans ce cas, de les échauffer préalablement, en faisant passer la fumée du foyer dans le conduit E, G étant fermé au moyen d'un registre *d*. Quand la distillation marche régulièrement, on relève le registre de manière à diriger la fumée dans le conduit G.

L'acide azotique ainsi préparé est soumis au *blanchiment*, c'est-à-dire à une ébullition qui le débarrasse des vapeurs rutilantes auxquelles il doit sa coloration jaune. On peut aussi obtenir immédiatement de l'acide blanc en recueillant dans une série de vases de condensation les premiers et les derniers produits de chaque opération et dirigeant dans d'autres condensateurs les produits intermédiaires.

PURIFICATION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

L'acide azotique du commerce contient ordinairement de l'acide sulfurique qui a été entraîné dans la distillation, de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures qui se trouvent dans les azotates, et enfin des acides azoteux et hypo-azotique qui sont produits par la décomposition d'une partie de l'acide azotique.

On enlève l'acide sulfurique en le précipitant au moyen de l'azotate de baryte ou de l'azotate de plomb (qu'on a soin de dessécher,

afin de ne pas étendre l'acide) ou même en distillant simplement l'acide azotique.

L'acide chlorhydrique est précipité ordinairement par l'azotate d'argent cristallisé ou en dissolution très-concentrée.

On obtient un acide azotique complétement débarrassé d'acide chlorhydrique, en distillant l'acide azotique du commerce, et mettant de côté le premier quart qui passe à la distillation, et qui entraîne tout l'acide chlorhydrique ; les autres parties de l'acide distillé ne contiennent pas de traces d'acide chlorhydrique. L'acide azotique mêlé d'acide chlorhydrique qui a passé en premier lieu à la distillation est employé dans les laboratoires pour faire de l'eau régale (M. Barreswil).

Il existe différentes méthodes pour enlever l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique.

Il suffit souvent de porter l'acide azotique à une température voisine de son point d'ébullition, et d'y faire passer un courant d'acide carbonique.

On enlève l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique, en distillant cet acide avec une petite quantité d'urée ou d'azotate d'urée qui détruit rapidement l'acide azoteux (M. Millon.)

On peut enfin purifier l'acide azotique nitreux en le distillant avec une petite quantité de bichromate de potasse : on emploie dans ce cas 8 ou 10 grammes de bichromate par kilogramme d'acide azotique du commerce.

Les composés nitreux contenus dans l'acide azotique du commerce ne nuisent pas dans la plupart des cas où l'on emploie l'acide azotique; aussi se borne-t-on en général à purifier cet acide en le précipitant par un léger excès d'azotate d'argent, et le soumettant ensuite à la distillation. On doit s'assurer qu'il ne contient ni acide chlorhydrique, ni azotate d'argent, ni acide sulfurique, en l'étendant de plusieurs fois son volume d'eau distillée, et l'essayant : 1° avec l'azotate d'argent, 2° avec l'acide chlorhydrique, 3° avec un sel de baryte. Il est pur, s'il ne se trouble avec aucun de ces réactifs.

DOSAGE DE L'ACIDE AZOTIQUE.

L'acide azotique ne peut pas être dosé par voie de précipitation, parce que tous les azotates sont solubles dans l'eau.

Quand l'acide azotique est libre, on peut le doser de la manière suivante :

On verse de l'eau de baryte dans la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit devenue alcaline; puis on l'évapore lentement à l'air, presque à sec. On étend d'eau le résidu, on filtre cette solution, et on lave le précipité qui reste sur le filtre, et qui est du carbonate de baryte formé par la combinaison de l'acide carbonique de l'air avec l'excès de baryte versé dans la liqueur. On réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée, et on dé-

termine la quantité de baryte qui s'y trouve en transformant cette base en sulfate de baryte. Chaque équivalent de sulfate de baryte correspond à un équivalent d'acide azotique.

On peut encore doser l'acide azotique par la méthode suivante :

Pour porter au maximum de chloruration 2 grammes de fils de clavecin (que l'on peut considérer comme du fer pur), dissous dans 80 à 100 grammes d'acide chlorhydrique, il faut 0gr,75 d'acide azotique monohydraté. Si l'acide azotique que l'on essaie contient plus d'un équivalent d'eau ou des matières étrangères, en le pesant sous le poids de 0gr,75 et en le traitant par 2 grammes de fer dissous dans l'acide chlorhydrique, il restera dans la liqueur une certaine quantité de protochlorure de fer dont la proportion représentera celle de l'eau et des matières étrangères contenues dans l'acide azotique monohydraté. On détermine l'excès de protochlorure de fer avec une liqueur titrée de permanganate de potasse. (Voyez *Essais du fer par le permanganate de potasse.*) Des expériences directes ont prouvé que la présence des chlorures et des sulfates est sans influence sur la quantité d'acide azotique nécessaire pour faire passer le fer de l'état de protochlorure à celui de perchlorure.

USAGES DE L'ACIDE AZOTIQUE.

L'acide azotique, étant un oxydant énergique, est un des acides le plus souvent employés dans l'industrie ou dans les laboratoires.

Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique; mélangé avec l'acide chlorhydrique, il produit l'*eau régale*, qui peut dissoudre l'or, le platine, etc.

Il est employé pour convertir l'amidon et le sucre en acide oxalique; on s'en sert dans la teinture, dans la gravure sur cuivre et sur acier, dans les essais des monnaies, dans le décapage des métaux et des alliages; il s'unit aux matières ligneuses qu'il transforme en pyroxyline (poudre-coton).

S'acide azotique est un réactif précieux : tous les sels qu'il forme avec les bases étant solubles, il sert dans les analyses à dissoudre presque tous les métaux et la plupart des oxydes, les carbonates, etc.

On l'emploie dans les recherches chimiques pour produire des phénomènes d'oxydation : c'est ainsi qu'il transforme l'étain en acide métastannique, l'huile d'amandes amères en acide benzoïque, le camphre en acide camphorique, l'indigo en acide indigotique, etc.

La consommation annuelle de l'acide azotique, en France, est d'environ 4,500,000 kilogrammes.

ACIDE HYPO-AZOTIQUE. AzO^4.

Az.....	175.....	30,44.....	2 vol.
C^4.....	400.....	69,56.....	4 vol.
	575	100,00 Éq. en vol	4 vol.

Cet acide a été découvert à la même époque que l'acide azotique; mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Dulong et de Gay-Lussac.

On donne quelquefois le nom d'*acide hyponitrique*, de *vapeurs nitreuses*, ou de *vapeurs rutilantes*, à l'acide hypo-azotique.

PROPRIÉTÉS.

Cet acide est liquide à la température ordinaire; il a une couleur jaune rouge qui devient de plus en plus claire à mesure que la température s'abaisse ; il cristallise à — 9° en prismes transparents, et entre en ébullition à 22° (M. Péligot). Sa densité est égale à 1,451. Il répand à l'air des vapeurs *rutilantes*, c'est-à-dire d'une couleur brun orangé. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 1,70. Il rougit le tournesol, tache la peau en jaune et la désorganise. Il est indécomposable par la chaleur.

L'acide hypo-azotique doit être considéré comme un oxydant énergique; il détermine rapidement l'oxydation du soufre et du phosphore.

Il n'exerce pas d'action sur les acides chlorhydrique, bromhydrique, et ne forme pas d'eau régale avec ces acides. Il agit sur l'acide sulfhydrique en donnant de l'eau, du deutoxyde d'azote et un dépôt de soufre :

$$2HS + AzO^4 = AzO^2 + 2HO + 2S.$$

L'acide iodhydrique est aussi décomposé par l'acide hypo-azotique.

L'acide hypo-azotique est absorbé par l'acide sulfurique monohydraté, qui se colore en vert jaunâtre et laisse déposer des cristaux incolores d'une combinaison particulière (acide azoto-sulfurique) (*fig.* 184).

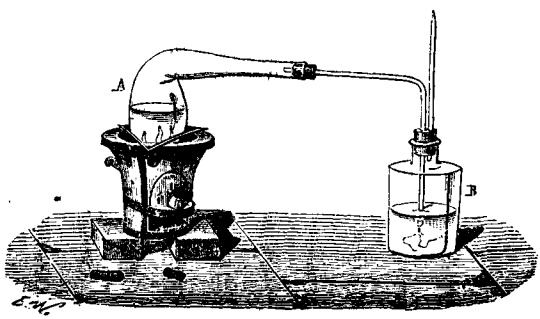


Fig. 184.

L'acide azotique peut dissoudre l'acide hypo-azotique, et prendre des

teintes qui varient avec sa densité. Cette dissolution contient d'autant plus d'acide hypo-azotique que l'acide azotique est plus concentré.

L'acide azotique d'une densité de 1,510 se colore en brun ;
— 1,410 se colore en jaune ;
— 1,320 se colore en vert bleuâtre ;
— 1,150 reste incolore.

En versant peu à peu de très-petites quantités d'eau dans l'acide azotique à 1,510 de densité coloré en brun par l'acide hypo-azotique, on rend la liqueur successivement jaune, verte ou incolore; et réciproquement, en ajoutant à une liqueur verte de l'acide sulfurique, qui la concentre en s'emparant de l'eau, on la rend jaune ou brune.

L'eau décompose l'acide hypo-azotique; lorsqu'elle est en excès, elle produit du deutoxyde d'azote qui se dégage, et de l'acide azotique :

$$3AzO^4 + 2HO = AzO^2 + 2(AzO^5,HO).$$

Si l'eau n'est mêlée à l'acide hypo-azotique qu'en faible proportion, il se forme encore du deutoxyde d'azote et de l'acide azotique; mais ce dernier acide, se trouvant à l'état concentré, peut dissoudre l'acide hypo-azotique et prendre les teintes brune, jaune, verte, que l'on obtient directement en faisant passer de l'acide hypo-azotique dans de l'acide azotique. On met ces effets en évidence en faisant communiquer un ballon, qui dégage du bi-oxyde d'azote avec plusieurs flacons d'un appareil de Woulf (*fig.* 185), renfermant l'acide azotique à divers degrés de concentration.

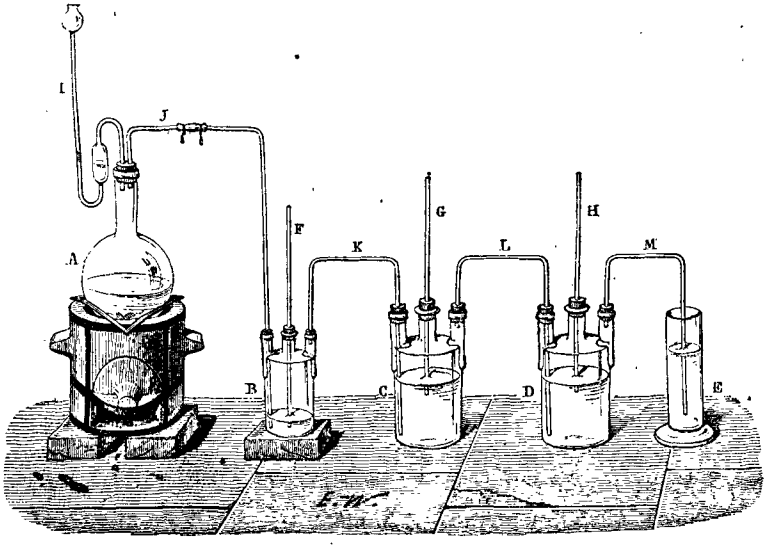


Fig. 185.

L'acide hypo-azotique, dans son contact avec les bases, n'agit pas

comme les acides ordinaires; il se dédouble, et donne naissance à un mélange d'azotite et d'azotate :

$$2(MO,AzO^4) = MO,AzO^3 + MO,AzO^5.$$

Aussi considère-t-on l'acide hypo-azotique comme un acide double, formé par la combinaison de l'acide azotique et de l'acide azoteux :

$$2AzO^4 = AzO^3 + AzO^5.$$

Berzelius et d'autres chimistes regardent l'acide hypo-azotique comme un *azotate de deutoxyde d'azote*.

ANALYSE.

On détermine la composition de l'acide hypo-azotique en réduisant un poids connu de cet acide en vapeurs que l'on fait passer sur du cuivre chauffé au rouge; il se forme de l'oxyde de cuivre que l'on peut peser, et de l'azote dont on mesure facilement le volume.

Pour faire cette analyse, on introduit un poids déterminé d'acide hypo-azotique dans un tube recourbé G, étiré par les deux bouts, comme

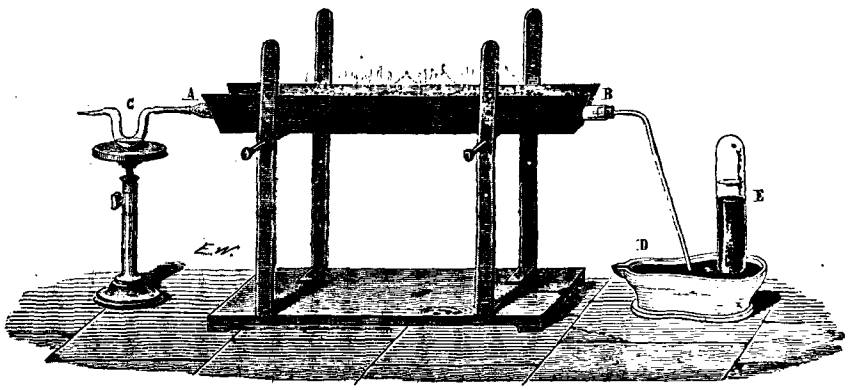


Fig. 186.

le montre la figure 186. On adapte une des extrémités effilées dans un tube AB rempli de planure de cuivre dont on a étiré une extrémité, et on l'y fixe au moyen du caoutchouc. On engage dans l'autre extrémité ouverte du tube contenant le cuivre un bouchon avec un tube recourbé qui permet de recueillir les gaz sur une petite cuve à mercure D dans l'éprouvette E. On chasse l'air de l'appareil au moyen d'un courant d'acide carbonique, avant que l'ampoule contenant l'acide y soit adaptée. On chauffe alors au rouge le tube où se trouve le cuivre, et l'on détermine la rupture de la pointe effilée de l'ampoule, en l'appuyant à faux contre les parois du tube où elle est engagée. L'acide distille immédiatement, sa vapeur se décompose au contact du cuivre, et l'azote mis en liberté est recueilli dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure. Pour décomposer les dernières traces de la substance et recueillir la totalité de l'azote, on fait passer dans toute l'étendue de l'appareil un courant

d'acide carbonique qui entraîne tout l'azote dans la cloche. L'acide carbonique est ensuite absorbé avec une dissolution de potasse caustique, et l'on mesure exactement le volume d'azote.

On trouve ainsi pour la composition en centièmes de l'acide hypo-azotique:

Azote.....	30,44
Oxygène.....	69,56
	100,00

Si à la densité de l'oxygène 1,10563 on ajoute la demi-densité de l'azote 0,48565, la somme 1,59128 s'approche beaucoup de la densité de l'acide hypo-azotique donnée par l'expérience. Un volume de cet acide contient donc 1 volume d'oxygène et un demi-volume d'azote.

L'équivalent de l'acide hypo-azotique, représenté par 4 volumes, est donc formé de 4 volumes d'oxygène et de 2 volumes d'azote; par suite sa formule est AzO^4.

PRÉPARATION.

On prépare ordinairement l'acide hypo-azotique dans les laboratoires en chauffant jusqu'au rouge l'azotate de plomb, qui se décompose alors en oxygène, en oxyde de plomb, et en acide hypo-azotique :

$$PbO,AzO^5 = AzO^4 + PbO + O.$$

Il faut dessécher complétement l'azotate de plomb, qui retient toujours de l'eau interposée entre ses cristaux.

Ce sel est introduit dans une cornue de verre lutée ou de grès A, qui communique avec un récipient de verre B entouré d'un mélange réfrigérant C : c'est dans le récipient que l'acide se condense sous la forme d'un liquide jaune orangé (*fig.* 187).

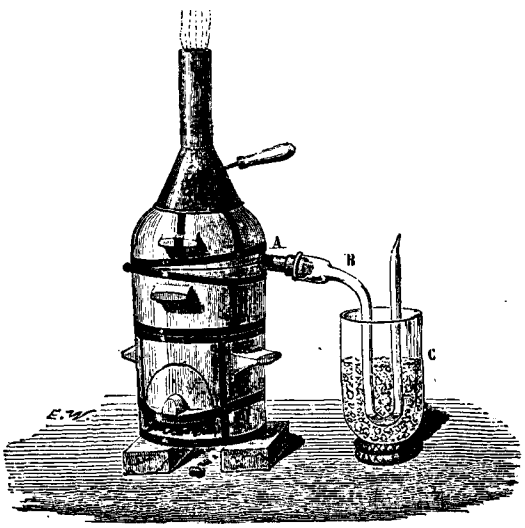


Fig. 187.

Mais, quelque soin qu'on prenne, il est presque impossible de dessécher complétement l'azotate de plomb; aussi l'acide hypo-azotique obtenu par cette méthode reste-t-il toujours liquide, et ne peut-il jamais cristalliser à une température de — 9° comme l'acide anhydre.

Pour obtenir l'acide hypo-azotique entièrement pur, on fait rendre

dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant, de l'oxygène et du deutoxyde d'azote desséchés complétement au moyen de tubes contenant des fragments de potasse et de l'acide phosphorique anhydre. On voit alors se déposer dans le récipient des prismes transparents d'acide hypo-azotique, qui disparaissent aussitôt qu'il arrive des traces d'humidité dans l'appareil. Lorsque la température s'élève au-dessus de — 9°, ces cristaux entrent en fusion et ne reprennent plus l'état solide, même à — 17° (M. Péligot).

ACIDE AZOTEUX. AzO^3.

Az.....	175.....	39,84.....	2 vol.
O^3.....	300.....	63,16.....	3 vol.
	475	100,00	

Cet acide existe en combinaison avec les bases ; sa composition a été établie nettement par Gay-Lussac, mais jusqu'à présent l'acide azoteux n'a pas été obtenu pur à l'état de liberté. On ne le connaît que mélangé avec d'autres composés nitreux.

PROPRIÉTÉS.

Lorsqu'on fait passer un courant de bi-oxyde d'azote dans de l'acide hypo-azotique refroidi à plusieurs degrés au-dessous de zéro, en obtient un liquide bleu distillant à — 2°, qui paraît être de l'acide azoteux (M. Persoz).

L'acide azoteux est très-peu stable et se décompose sous l'influence de l'eau en acide azotique et en deutoxyde d'azote : $3AzO^3 = AzO^5 + 2AzO^2$.

Cet acide est absorbé intégralement par les bases, et donne des azotites qui dégagent des vapeurs rutilantes sous l'influence des acides.

Les sulfites alcalins absorbent l'acide azoteux, et produisent une série de sels que l'on a nommés *sels sulfazotés* (Fremy).

ANALYSE.

Lorsqu'on met en présence d'une dissolution alcaline 4 volumes de deutoxyde d'azote et 1 volume d'oxygène, l'absorption de ces gaz est complète, et il se forme un azotite alcalin.

4 volumes de deutoxyde d'azote contenant 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxygène, il résulte de là que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène.

L'analyse des azotites, et particulièrement celle de l'azotite d'argent, démontre d'ailleurs que l'équivalent de l'acide azoteux est représenté par AzO^3.

MODES DE FORMATION.

L'acide azoteux se forme lorsqu'on fait passer du deutoxyde d'azote dans de l'acide hypo-azotique refroidi au-dessous de zéro.

Il se produit encore dans la décomposition de l'acide hypo-azotique en présence des bases ; dans la calcination de certains azotates, qui dégagent 2 équivalents d'oxygène en se changeant en azotites ; dans l'action du plomb sur l'azotate de plomb : ce métal s'empare alors d'une partie de l'oxygène de l'acide azotique.

L'acide azotique chauffé avec certaines matières organiques, telles que l'amidon, donne naissance à un gaz orangé, qu'on a considéré comme de l'acide azoteux, mais qui paraît être un mélange de cet acide et d'acide hypo-azotique.

Le liquide bleu indigo qu'on obtient en condensant par le froid un mélange humide d'acide hypo-azotique et de bi-oxyde d'azote paraît être un composé défini ayant pour formule Az^2O^7 et correspondant aux acides permanganique et perchromique. Ce liquide, au lieu de s'unir directement à l'acide sulfurique monohydraté, comme l'acide azoteux pur, se décompose instantanément en acide hypo-azotique et en acide azoteux, qui forment avec l'acide sulfurique des cristaux d'acide *azoto-sulfurique*. Ce dédoublement a lieu d'après l'équation suivante :

$$Az^2O^7 = AzO^4 + AzO^3. \text{ (Barreswil.)}$$

En résumé, toutes les observations faites jusqu'à ce jour tendent à démontrer que l'acide azoteux n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté, ce qui tient sans doute à sa grande altérabilité.

DEUTOXYDE D'AZOTE OU BI-OXYDE D'AZOTE. AzO^2.

Az	175.....	46,67.....	2 vol.
O^2.....	200.....	53,33.....	2 vol
	375	100,00 Éq. en vol.	4 vol

PROPRIÉTÉS.

Le deutoxyde d'azote est gazeux, incolore, peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que le vingtième de son volume à la température de 15°.

Soumis à une température très-basse, et à une pression de près de 35 atmosphères, le deutoxyde d'azote ne s'est pas liquéfié (M. Faraday.)

Sa densité est égale à 1,039.

On ne connaît ni son odeur, ni sa saveur ; en effet, lorsqu'on veut le sentir ou le goûter, il agit immédiatement sur l'air qui le transforme en acide hypo-azotique.

Le deutoxyde d'azote devient *rutilant* au contact de l'air, absorbe la moitié de son volume d'oxygène, et se transforme en acide hypo-azotique : cette propriété permet de distinguer sur-le-champ le deutoxyde d'azote de tous les autres gaz. Ce gaz se comporte comme un corps neutre ; mais les vapeurs rutilantes qu'il donne au contact de l'air ont une réaction fortement acide : pour le prouver, on fait passer un peu de teinture de tournesol dans une éprouvette placée sur le mercure et remplie de bi-oxyde d'azote ; la liqueur reste bleue, mais elle rougit aussitôt qu'on introduit une bulle d'air dans l'éprouvette.

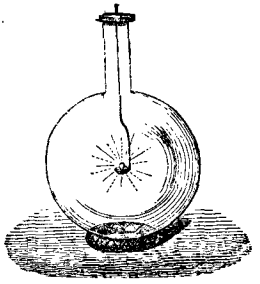


Fig. 188.

En présence de la potasse, le bi-oxyde d'azote n'absorbe que le quart de son volume d'oxygène et forme de l'azotite de potasse.

Le deutoxyde d'azote, se transformant à l'air en acide hypo-azotique, qui est corrosif, exerce une action très-vive sur l'économie animale. Il est impropre à la respiration et à la combustion ; cependant quelques corps très-avides d'oxygène, comme le phosphore, peuvent brûler dans le deutoxyde d'azote, quand ils sont préalablement enflammés

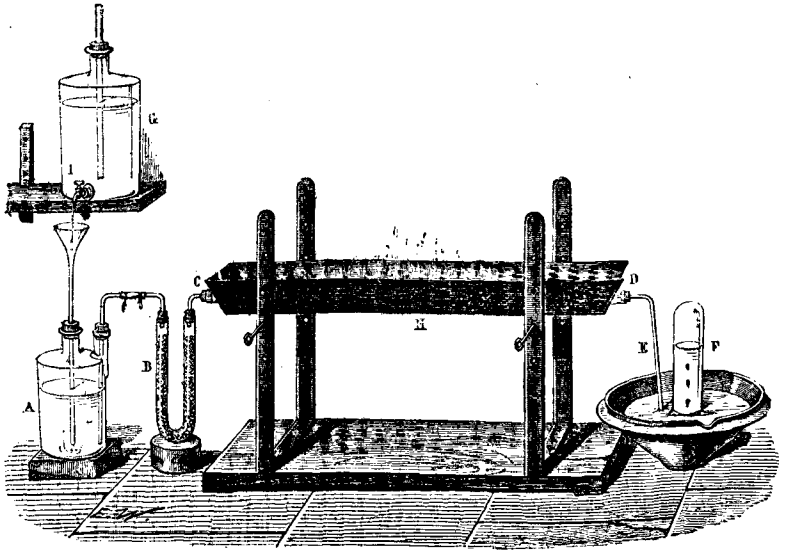


Fig. 189.

(*fig.* 188). Un morceau de soufre en combustion que l'on plonge dans un

flacon rempli de ce gaz s'y éteint complétement. Un charbon allumé s'éteint aussi dans le deutoxyde d'azote.

Lorsqu'on fait passer du deutoxyde d'azote sur du charbon chauffé au rouge, il se forme de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone (*fig.* 189).

Le deutoxyde d'azote décompose partiellement l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré : il se produit de l'acide hypo-azotique et il se dépose du soufre ou du phosphore.

Le deutoxyde d'azote est décomposé en azote et en acide azotique par une série d'étincelles électriques (*fig.* 190). Il résiste à l'action de la chaleur rouge (*fig.* 191).

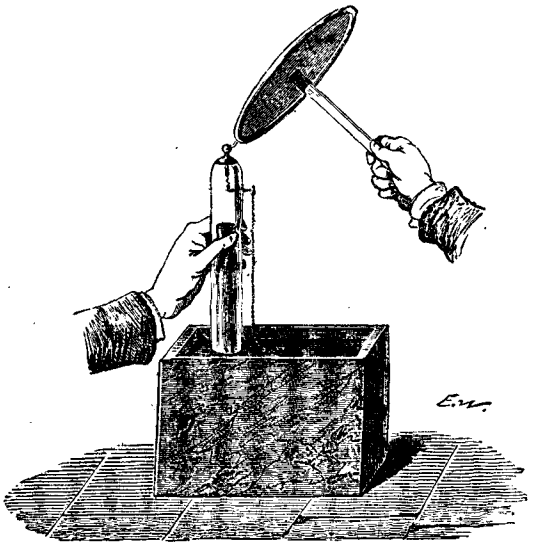


Fig. 190.

Un mélange de deutoxyde d'azote et d'hydrogène peut s'enflammer et brûle avec une

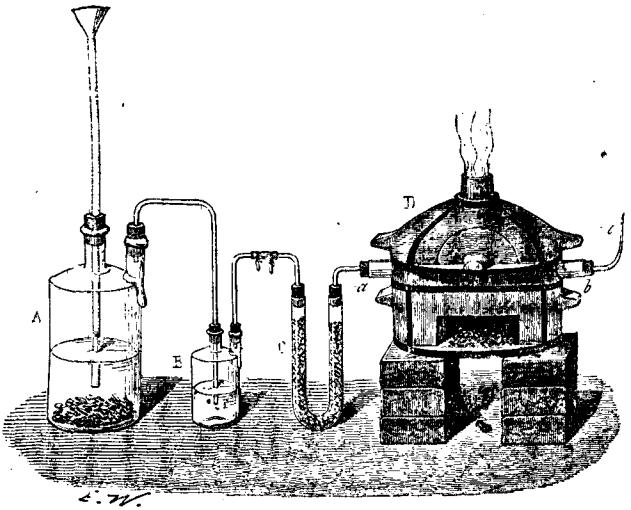


Fig. 191.

flamme verte; si l'on fait passer ce mélange sur de la mousse de platine,

ou sur du peroxyde de fer chauffé (M. Reiset), il se produit de l'eau et de l'ammoniaque.

Le deutoxyde d'azote saturé de vapeur de sulfure de carbone brûle avec une flamme très-éclatante (*fig.* 192).

L'étincelle électrique enflamme avec détonation un mélange de 5 volumes de deutoxyde d'azote et 4 volumes de gaz ammoniac (*fig.* 193).

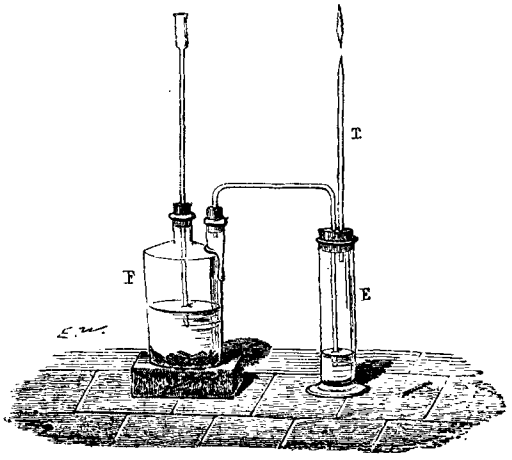


Fig. 192.

Le deutoxyde d'azote est absorbé par les sels de fer au minimum et les colore en brun ; cette propriété est mise à profit dans l'analyse pour séparer le deutoxyde d'azote des autres gaz. La quantité de deutoxyde d'azote absorbée est égale à la moitié de l'oxygène contenu dans le protoxyde de fer (M. Péligot). Quand on traite par la potasse caustique une dissolution de sulfate de protoxyde de fer saturée de bi-oxyde d'azote, on obtient un dégagement d'ammoniaque ; le protoxyde de fer, précipité par la potasse, décompose l'eau, et l'hydrogène naissant produit de l'ammoniaque avec le deutoxyde d'azote (MM. Fordos et Gélis.)

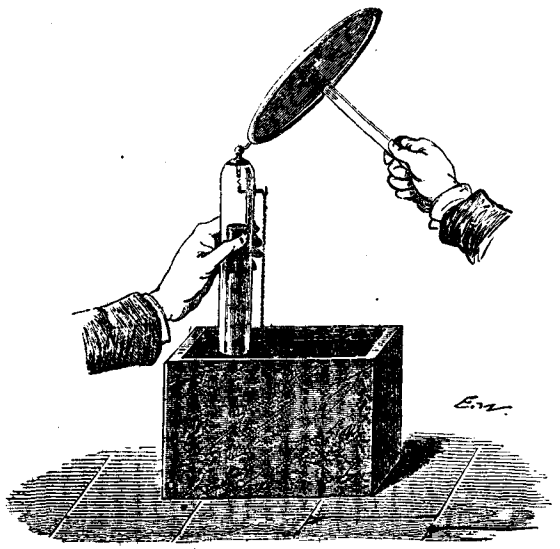


Fig. 193.

Lorsqu'on fait arriver du deutoxyde d'azote dans une série de flacons contenant de l'acide azotique (*fig.* 194), on obtient des liqueurs présentant les différentes teintes que nous avons indiquées en parlant de la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide azotique. Ce phénomène

s'explique facilement, car l'acide azotique transforme le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique :

$$AzO^2 + 2AzO^5 = 3AzO^4.$$

Un mélange de 4 volumes de bi-oxyde d'azote et de 2 volumes d'acide

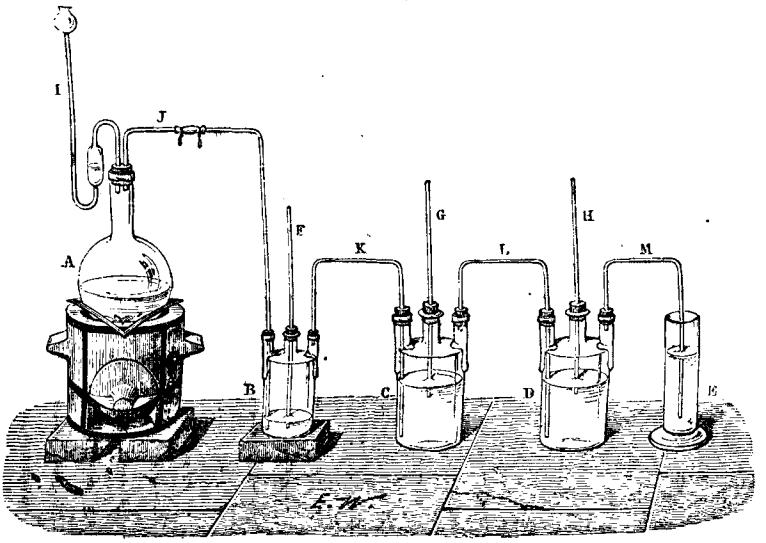


Fig. 191.

sulfureux qu'on abandonne au contact de l'eau se change peu à peu en acide sulfurique et en protoxyde d'azote. Ce mélange est absorbé par les alcalis avec lesquels il forme des nitrosulfates.

(PELOUZE.)

Le bi-oxyde d'azote est absorbé par un certain nombre d'acides hydratés : tels sont les acides phosphorique, arsénique, tartrique, acétique. Il se forme dans ces réactions des combinaisons particulières que l'eau décompose en dégageant du bi-oxyde d'azote (M. REINSCH). Dans l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et humide sur le bi-oxyde d'azote, il paraît se produire une certaine quantité de chlorure d'azote.

ANALYSE.

Si l'on chauffe un fragment de potassium ou de sulfure de baryum dans une cloche courbe contenant un volume connu de bi-oxyde d'azote, ce volume est réduit à moitié et le résidu est de l'azote pur. (*fig.* 195).

La demi-densité de l'azote, 0,48565, ajoutée à la demi-densité de l'oxygène, 0,55281, donne le nombre 1,03846 qui se confond presque avec la densité du deutoxyde d'azote trouvée par l'expérience.

Fig. 195.

Ce gaz est donc formé de volumes égaux d'oxygène et d'azote unis sans condensation. La formule AzO^2 représente 4 volumes.

La composition en centièmes du deutoxyde d'azote est la suivante :

Azote.....	46,67
Oxygène.....	53,33
	100,00

PRÉPARATION.

On prépare le deutoxyde d'azote en dissolvant à froid du cuivre dans de l'acide azotique étendu, marquant 17° à l'aréomètre de Baumé (*fig.* 196):

$$4(AzO^5,HO) + 3Cu = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$

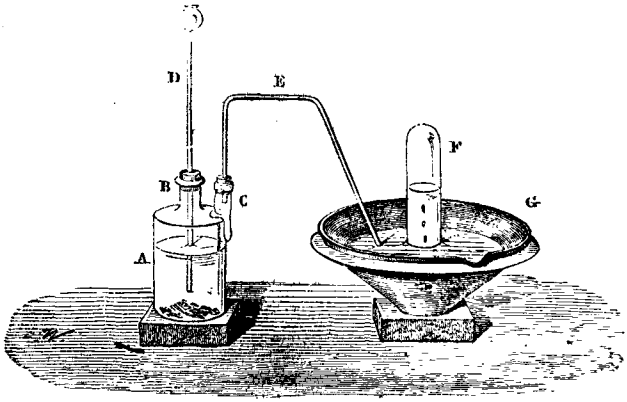


Fig. 196.

Si l'acide azotique était trop concentré, le deutoxyde d'azote serait mêlé d'azote, de protoxyde d'azote et de vapeurs rutilantes.

Le mercure et l'argent traités par l'acide azotique faible produisent du deutoxyde d'azote très-pur.

Pour préparer le deutoxyde d'azote pur, on introduit de la tournure de cuivre dans un flacon A à deux tubulures (*fig.* 197) ; on ajuste à l'une

de ces tubulures un tube de dégagement B, qui s'adapte au tube C, lequel plonge au fond du flacon laveur D, et à l'autre un tube à en-

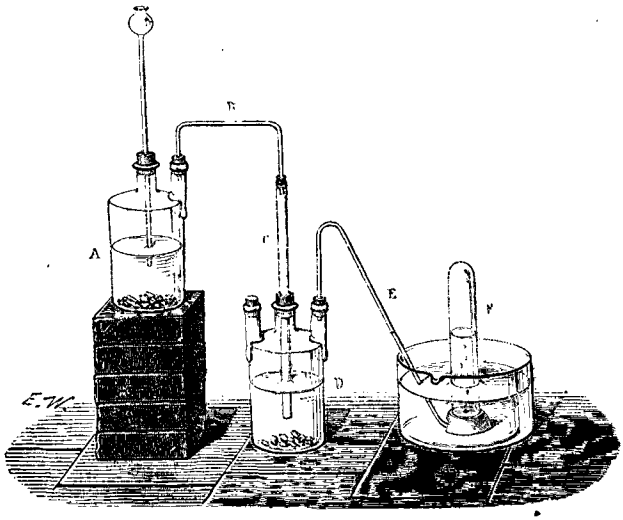


Fig. 197.

tonnoir : on remplit aux deux tiers le flacon d'eau ordinaire, et l'on y verse quelques grammes d'acide azotique au moyen du tube à entonnoir. La réaction commence presque aussitôt ; il se dégage des bulles de deutoxyde d'azote, qui se changent en acide hypo-azotique dès qu'elles se trouvent en contact avec l'air que contient le flacon ; on ne commence à recueillir le gaz que lorsque tout l'air du flacon a été chassé. On le dépouille de l'acide azotique et de l'acide hypo-azotique qu'il entraîne avec lui, en le faisant passer à travers l'eau du flacon D, au fond duquel il y a une certaine quantité de tournure de cuivre ; un tube abducteur E permet de le recueillir dans une éprouvette F.

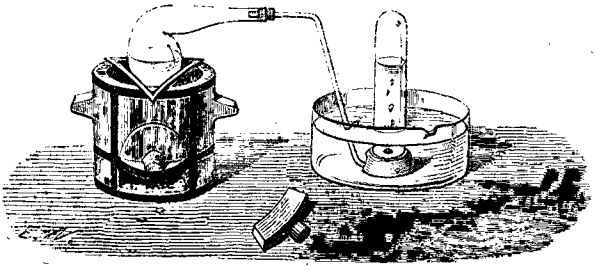


Fig. 198.

On peut obtenir encore le bi-oxyde d'azote en dissolvant 3 parties de fer dans un excès d'acide chlorhydrique, et faisant bouillir la dissolution avec 1 partie d'azotate de potasse (*fig.* 198) :

$$6FeCl + KO,AzO^5 + 4HCl = 4HO + 3Fe^2Cl^3 + KCl + AzO^2.$$ (PELOUZE.)

PROTOXYDE D'AZOTE. AzO.

Az.....	175.....	63,67.....	2 vol.
O.....	100.....	36,33.....	1 vol.
	275	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

Ce corps a été découvert, en 1776, par Priestley.

PROPRIÉTÉS.

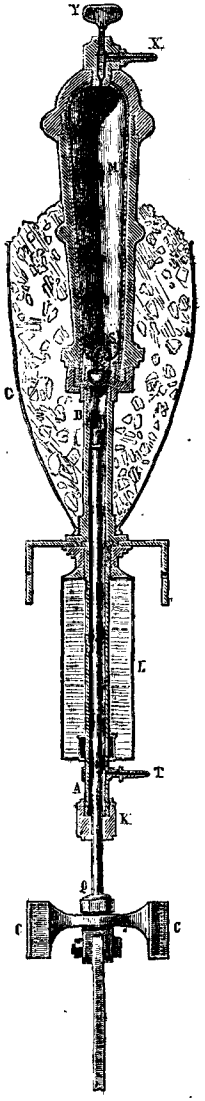


Fig 199

Le protoxyde d'azote est gazeux à la température ordinaire, mais il n'est pas permanent. M. Faraday, en le soumettant à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, a pu non-seulement le liquéfier, mais encore le solidifier. A la température de 0°, il se liquéfie sous une pression de 30 atmosphères.

M. Natterer obtint ensuite de plus grandes quantités de protoxyde d'azote liquéfié et solidifié, en comprimant le gaz dans le réservoir d'un fusil à vent. Il opéra par le même procédé la liquéfaction de l'acide carbonique et de plusieurs autres gaz.

M. Bianchi a construit, sur les indications de M. Dumas, un appareil qui permet d'effectuer sur une plus grande échelle toutes les liquéfactions de gaz obtenues par d'autres méthodes.

Cet appareil, avec tous ses accessoires, est représenté par les figures 199 et 200.

Le gaz arrive par la tubulure T (*fig.* 199) dans le corps de pompe AB, qui est un cylindre parfaitement régulier, en fer de canon de fusil. Un piston P, formé d'un cuir embouti, se meut dans ce corps de pompe; il est porté par une tige rodée d'acier PQ, qui passe dans une boîte à cuir K. Cette tige reçoit un mouvement rectiligne alternatif par l'intermédiaire de l'excentrique R et du volant à manivelle V (*fig.* 200); elle est maintenue dans une direction verticale invariable par le chariot de bronze C, qui glisse entre deux règles de fer fixées aux deux montants verticaux de bois Z, Z. La partie supérieure du corps de pompe porte une soupape sphérique à ressort S, laquelle s'ouvre de l'extérieur à l'intérieur du réservoir M. Ce réservoir a une capacité de 700 centimètres cubes; il est réuni par un fort pas de vis au corps de pompe AB; il est de fer forgé et peut résister à une pression de 600 à 700 atmosphères. Comme le fer peut colorer certains gaz liquéfiés, et notamment le protoxyde

d'azote, le réservoir est revêtu intérieurement d'une enveloppe de cuivre. Lorsqu'on veut donner issue au gaz liquéfié, il suffit de desserrer la vis d'acier Y : cette vis est terminée par une pointe conique qui ferme exactement un orifice pratiqué à la partie supérieure du réservoir; quand la vis est soulevée, le liquide s'échappe par cet orifice et par la tubulure latérale X.

Quand on opère sur le protoxyde d'azote, le piston P ne peut être enduit d'un corps gras qui s'enflammerait au contact du gaz comprimé; le cuir est humecté avec de l'eau. La partie inférieure du corps de pompe

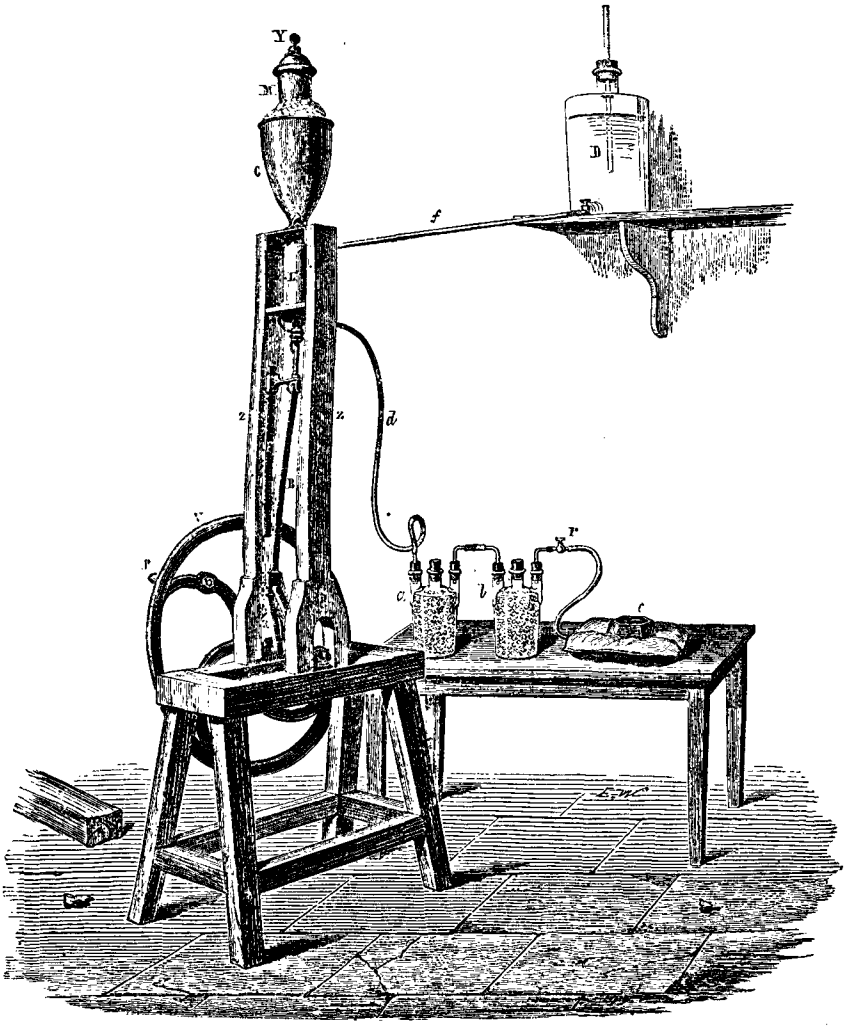


Fig. 200.

est entourée d'un réservoir de laiton L, dans lequel on fait circuler un courant d'eau froide arrivant du vase D, entrant dans le réservoir par le

tube *f* (*fig.* 200), et sortant par un petit tube, contourné en hélice, qui vient arroser la tige du piston à l'entrée de la boîte à cuir. Ces précautions ont pour but de diminuer l'échauffement produit par le frottement et la compression. La partie supérieure du corps de pompe et le réservoir sont entourés d'un manchon G, de cuivre rouge, que l'on remplit de glace.

Pour liquéfier le protoxyde d'azote au moyen de cet appareil, on produit le gaz à la manière ordinaire, en décomposant l'azotate d'ammoniaque par la chaleur. 300 litres de gaz donnent 400 grammes de liquide. Il faut avoir soin de dessécher le protoxyde d'azote en le faisant passer dans des flacons *a*, *b* remplis de ponce sulfurique ou de chlorure de calcium : sans cette précaution, l'eau entraînée par le gaz pourrait se congeler dans le réservoir et entraver le jeu de la soupape. Des sacs imperméables *c*, faits de tissu de caoutchouc, sont d'un usage commode pour renfermer le gaz destiné à des expériences de ce genre (*fig.* 200).

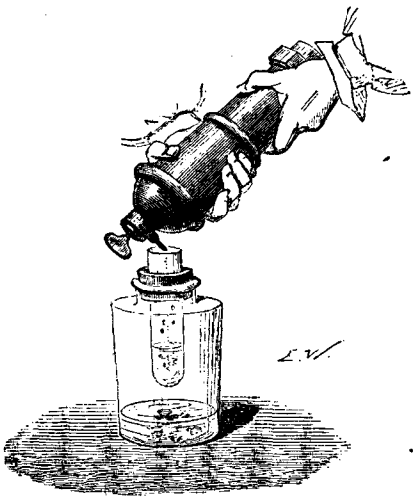


Fig. 201.

Le gaz liquéfié est reçu dans des tubes minces fermés à un bout, de 3 à 4 centimètres de diamètre et de 10 à 15 centimètres de long. Chacun de ces tubes est ajusté, au moyen d'un bouchon fermant hermétiquement, dans le col d'un flacon qui contient de la ponce sulfurique (*fig.* 201) ; sans cette précaution, l'humidité de l'air se condenserait à la surface du verre, et la couche de givre ainsi formée empêcherait de voir dans l'intérieur du tube. Le réservoir M étant détaché de la pompe de compression, on l'incline, comme le montre la figure 201, en faisant pénétrer dans l'intérieur du tube la tubulure X. En desserrant la vis Y, le liquide s'échappe en se solidifiant d'abord, mais bientôt il se rassemble au fond du tube en conservant l'état liquide.

Le protoxyde d'azote liquéfié est incolore, très-mobile et d'une transparence parfaite. Il s'évapore assez lentement à la température ordinaire ; on peut le conserver à l'état liquide pendant une demi-heure, dans un verre ou dans un tube comme celui de la figure 201. Le protoxyde d'azote liquide produit, en s'évaporant, un froid beaucoup plus grand que l'acide carbonique liquide. En effet, lorsqu'on met dans du protoxyde d'azote liquéfié un tube qui contient un mélange d'éther et d'acide carbonique solide, qui, en s'évaporant, peut, comme on le sait,

solidifier le mercure, ce mélange fait à l'instant même bouillir le protoxyde d'azote liquide, comme le ferait un vase rempli d'un liquide chaud (M. Faraday). Mais un mélange d'éther, d'acide carbonique solide et de protoxyde d'azote liquide produit un froid considérable lorsqu'on l'évapore dans le vide. A cette température, l'alcool devient assez visqueux pour qu'on puisse renverser le tube qui le contient sans qu'il s'écoule (M. Despretz). Le protoxyde d'azote liquide, placé dans une capsule de platine incandescente (*fig.* 202), prend *l'état sphéroïdal* et se volatilise plus lentement qu'à la température ordinaire.

(M. Despretz.)

Quand on évapore dans le vide du protoxyde d'azote liquide placé dans une capsule métallique, une partie du liquide se solidifie sous forme de neige, et une autre partie sous forme de

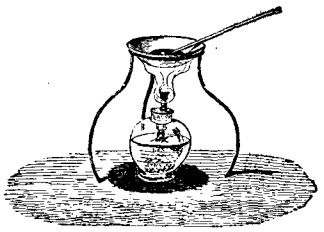


Fig. 202.

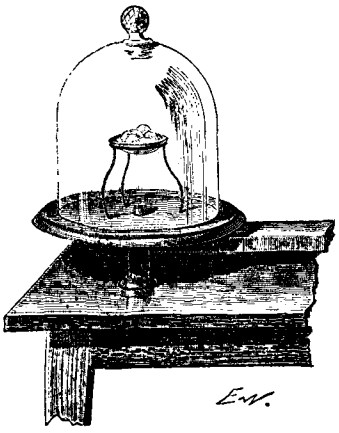


Fig. 203.

cristaux transparents (*fig.* 203). Si l'on place dans le liquide qui s'évapore dans le vide un petit tube fermé aux deux bouts, contenant du protoxyde d'azote liquide, on obtient ce corps sous la forme d'une masse solide parfaitement transparente. Le protoxyde d'azote liquéfié ou solidifié attaque profondément la peau et produit sur elle le même effet qu'une forte brûlure.

L'eau se congèle subitement au contact du protoxyde d'azote liquide, en produisant une évaporation instantanée et même une explosion qui deviendrait dangereuse si l'on opérait sur une quantité un peu considérable.

L'éther et l'alcool se mêlent, sans se congeler, avec le protoxyde d'azote liquide; les acides sulfurique et azotique concentrés prennent immédiatement l'état solide.

Le potassium, le charbon, le soufre, le phosphore, l'iode, à la température ordinaire, se conservent sans altération au contact du protoxyde d'azote liquéfié. Mais un charbon enflammé, projeté dans ce liquide, le surnage et brûle avec un vif éclat. Le mercure tombe au fond du liquide et se prend immédiatement en masse; de sorte qu'on peut opérer dans un même tube la congélation du mercure et la combustion vive du

charbon (*fig.* 204). Le mercure et les autres métaux produisent, au contact du peroxyde d'azote liquide, le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau.

Fig. 204.

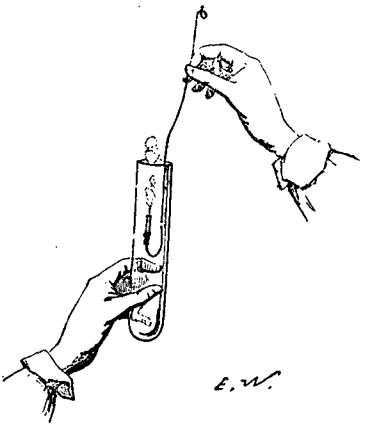


Fig. 205.

Le protoxyde d'azote à l'état gazeux est incolore, inodore, d'une saveur légèrement sucrée. Sa densité est de 1,5269. Il est propre à la combustion ; une allumette presque éteinte que l'on plonge dans ce gaz se rallume, mais avec moins de vivacité que dans l'oxygène (*fig.* 205).

Le protoxyde d'azote ne peut pas entretenir la respiration d'une manière continue, mais quelques animaux peuvent vivre pendant plusieurs heures dans une atmosphère de ce gaz. Introduit dans les organes respiratoires, il produit une sorte d'ivresse caractérisée par une gaieté extraordinaire, ce qui lui a fait donner le nom de *gaz hilarant* (*fig.* 206).

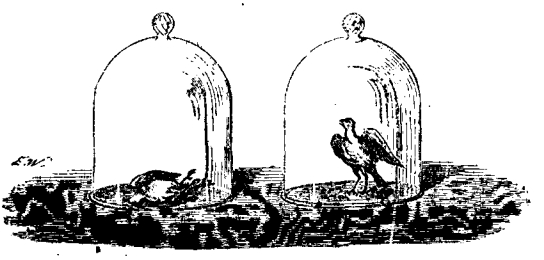


Fig. 206.

Le protoxyde d'azote soumis à l'action de la chaleur rouge se décompose nettement en oxygène et en azote (MM. Favre et Silbermann.)

Un mélange de protoxyde d'azote et d'hydrogène détone sous l'influence de la chaleur et de l'électricité, en produisant de l'eau et de l'azote.

On reconnaît que dans cette réaction 2 volumes de protoxyde d'azote absorbent 2 volumes d'hydrogène, et qu'il reste 2 volumes d'azote :

$$\underset{\text{2 vol.}}{AzO} + \underset{\text{2 vol.}}{H} = \underset{\text{2 vol.}}{HO} + \underset{\text{2 vol.}}{Az}$$

2 volumes de protoxyde d'azote contiennent donc 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'azote.

Le protoxyde d'azote entretient la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, etc.; mais ces combustions, plus vives que dans l'air, sont moins brillantes que dans l'oxygène pur (*fig.* 207).

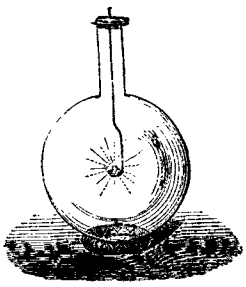


Fig. 207.

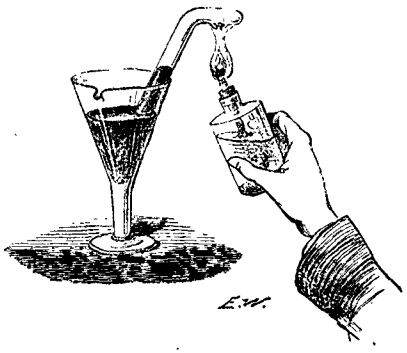


Fig. 208.

L'eau dissout la moitié de son volume de protoxyde d'azote; l'alcool en dissout une fois et demie son volume.

ANALYSE.

Si l'on chauffe 1 volume de protoxyde d'azote avec du potassium, l'oxygène est absorbé, et il reste 1 volume d'azote (*fig.* 208).

En retranchant de la densité du protoxyde d'azote la densité de l'azote, on trouve pour reste un nombre qui se rapproche beaucoup de la demi-densité de l'oxygène :

1,5269 = densité du protoxyde d'azote ;
0,9713 = densité de l'azote.

0,5546 = demi-densité de l'oxygène.

1 volume de protoxyde d'azote est donc formé de 1 volume d'azote et d'un $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène.

On peut aussi analyser le protoxyde d'azote de la manièresuivante. On introduit dans un eudiomètre 100 volumes de ce gaz et 150 volumes d'hydrogène (*fig.* 209); on fait passer une étincelle électrique; après la détonation, il reste 150 volumes de gaz qu'on mélange avec 50 volumes d'oxygène pur. On fait passer une étincelle, les 200 volumes sont réduits à 125; les 75 autres ayant formé de l'eau, les $\frac{3}{5}$, ou 50 volumes, représentent la quantité d'hydrogène que contenait le mélange de 150 volumes; le reste, c'est-à-dire 100 volumes, est donc la quantité d'azote qui existe dans

100 volumes de protoxyde d'azote. La première combustion a employé 100 volumes d'hydrogène qui ont produit de l'eau avec 50 volumes d'oxygène : cette quantité d'oxygène est donc celle qui est contenue dans 100 volumes de protoxyde d'azote.

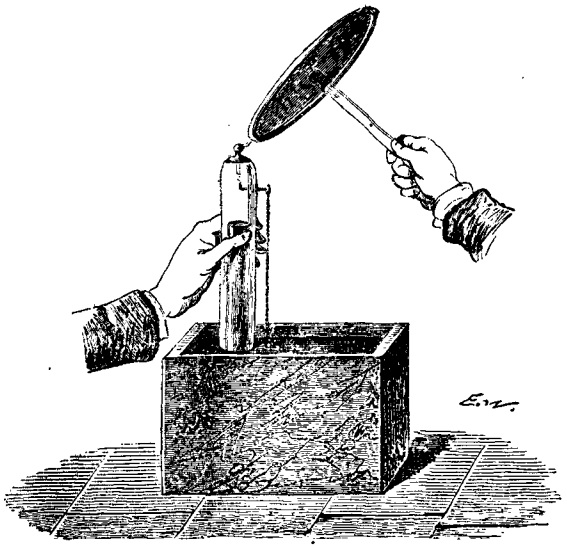


Fig. 209.

La formule du protoxyde d'azote, AzO, qui représente l'équivalent du gaz, correspond à 2 volumes. On tire des données précédentes la composition en centièmes du protoxyde d'azote :

Az	=	63,64
O	=	36,36
AzO	=	100,00

Le protoxyde d'azote, étant le premier degré de combinaison de l'azote avec l'oxygène, peut servir à fixer l'équivalent de l'azote par la proportion suivante :

$$36{,}36 : 63{,}64 :: 100 : x.$$
$$x = 175.$$

Cet équivalent a déjà été déduit précédemment de la composition de l'acide azotique.

PRÉPARATION.

Dans l'action de l'acide azotique sur certains métaux, sur le zinc, par exemple, il se produit du protoxyde d'azote plus ou moins mélangé de deutoxyde ; on pourrait ramener celui-ci à l'état de protoxyde en laissant le gaz en contact avec de la limaille de zinc humectée.

On prépare ordinairement le protoxyde d'azote en soumettant l'azotate d'ammoniaque à l'action d'une chaleur graduée (*fig.* 210) ; ce sel

entre en fusion et se décompose ensuite de la manière la plus nette en protoxyde d'azote et en eau :

$$AzH^3,HO,AzO^5 = 4HO + 2AzO.$$

L'expérience se fait dans une petite cornue ou dans un ballon de verre A, dans lequel on introduit quelques grammes d'azotate d'ammo-

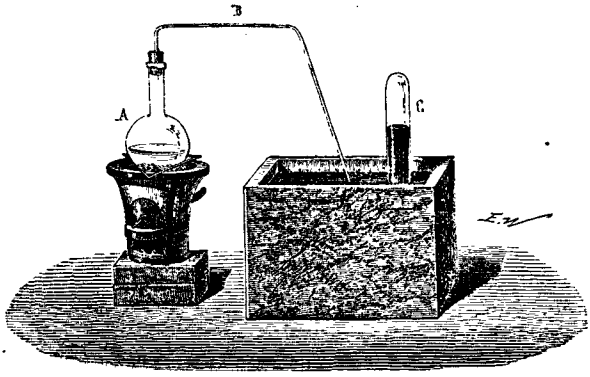


Fig. 210.

niaque; le gaz se dégage par le tube B et est recueilli sur l'eau dans l'éprouvette C, ou mieux sur une dissolution saturée de sel marin, qui en dissout moins que l'eau pure.

Si la décomposition était conduite trop rapidement, le protoxyde d'azote serait mêlé d'azote, de bi-oxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes, et le dégagement de gaz se ferait avec une rapidité qui pourrait déterminer une détonation.

Quand on veut préparer du protoxyde d'azote très-pur, on le lave d'abord dans une dissolution de potasse, qui retient le chlore provenant du chlorhydrate d'ammoniaque que renferme souvent l'azotate, puis dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, qui absorbe le deutoxyde d'azote.

L'azotate d'ammoniaque, chauffé avec du platine divisé, ne se décompose plus en eau et en protoxyde d'azote; il se change entièrement, vers 160°, en eau, en acide azotique et en azote :

$$5(AzH^3,HO,AzO^5) = 2AzO^5 + 8Az + 20HO.$$

(MM. Millon et Reiset.)

L'azotate d'ammoniaque, chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, peut se décomposer, comme par la chaleur, en eau et en protoxyde d'azote. Toutefois cette réaction ne fournit jamais un gaz pur. (Pelouze.)

COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

AMMONIAQUE. AzH^3.

Az.....	175,00.....	82,36.....	2 vol.
H^3.....	37,50.....	17,64.....	6 vol.
	212,50	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

L'ammoniaque est la seule combinaison connue de l'azote avec l'hydrogène. Ce composé se comporte comme une base très-énergique ; il forme, avec les acides, une série de sels bien définis dont nous parlerons après avoir fait l'histoire des sels de potasse et de soude.

HISTORIQUE.

Kunckel, chimiste allemand (né vers 1612), a eu connaissance de l'ammoniaque caustique qu'il préparait en traitant le sel ammoniac avec de la chaux vive, comme on le fait encore aujourd'hui.

C'est dans les sables de la Cyrénaïque que, selon les auteurs anciens, se rencontrait principalement le sel ammoniac (τὸ ἀμμονίον) ; circonstance qui lui a valu le nom qu'il porte, car *ammos* (ἄμμος) signifie *sable* (HOEFER).

Geber a décrit un procédé pour préparer ce sel. « Il s'obtient, dit-il, en chauffant dans un vase de sublimation (*in aludele*), un mélange de deux parties d'urine humaine, d'une partie de sel commun (chlorure de sodium), et d'une partie de noir de fumée. »

Tachenius, qui vivait vers le milieu du dix-septième siècle, a émis la proposition suivante qui est exacte : « Tout ce qui est sel se décompose en deux substances, savoir : un alcali (base) et un acide : *Omnia salsa in duas dividuntur substantias, in alcali nimirum et acidum* » (*Hippocrat. chemic.* p. 10). Il cite comme exemple le sel ammoniac, parce qu'on en tire l'esprit acide du sel (acide chlorhydrique), en tout semblable à celui qu'on obtient avec le sel commun, et l'alcali volatil identique à celui qu'on prépare avec l'urine ; et qu'en réunissant ensemble l'acide et l'alcali, on constitue le sel ammoniac tel qu'il était.

C'est Priestley qui le premier recueillit le gaz ammoniac pur. Il l'appela *air alcalin*, et il trouva que ce gaz était composé d'azote et d'hydrogène. Les proportions de ces deux principes constituants de l'ammoniaque furent déterminées et définitivement fixées par Berthollet en 1785.

PROPRIÉTÉS.

L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante tout à fait caractéristique.

Sa densité est égale à 0,596. Il est impropre à la respiration et à la

combustion : une bougie plongée dans ce gaz s'éteint immédiatement. Il n'est pas combustible dans l'air atmosphérique, mais lorsqu'on le fait dégager par un tube effilé à son extrémité, dans une cloche pleine d'oxygène, on peut l'enflammer ; il brûle alors avec une flamme jaune.

Le gaz ammoniac n'est pas permanent. Il prend l'état liquide quand on l'expose au froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux. (M. Bussy.)

On peut liquéfier le gaz ammoniac par une autre méthode, qui consiste à introduire quelques grammes de chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac dans un tube en U, fermé à un bout et de verre très-résistant ; on scelle ensuite à la lampe l'extrémité ouverte B (*fig.* 211). On chauffe légèrement le chlorure d'argent ammoniacal contenu dans la branche du tube AC ; il se dégage de l'ammoniaque qui se liquéfie par sa propre pression et vient se réunir dans l'autre branche CB, qui est entourée d'un mélange réfrigérant. Lorsqu'on cesse de chauffer le chlorure d'argent et de refroidir le gaz liquéfié, l'ammoniaque est absorbée de nouveau par le chlorure d'argent, de sorte que le même tube peut servir à répéter indéfiniment l'expérience. La densité du gaz ammoniac liquéfié est 0,76. On peut solidifier l'ammoniaque en l'exposant au froid produit par l'évaporation dans le vide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'ammoniaque solide est blanche, cristalline, transparente, plus lourde que l'ammoniaque liquide ; son odeur est faible, parce que, à cette basse température, la tension de sa vapeur n'est pas considérable (M. Faraday).

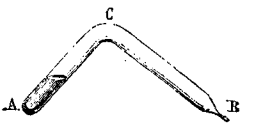


Fig. 211.

Le gaz ammoniac réagit comme un alcali sur le papier rouge de tournesol et sur le sirop de violettes. Cette propriété, qui n'appartient à aucun autre fluide élastique, sert à le caractériser : aussi lui donne-t-on le le nom d'*alcali volatil*. On reconnaît en général l'ammoniaque à trois caractères : 1° à son odeur ; 2° à son alcalinité ; 3° aux fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle produit au contact d'un tube de verre trempé dans l'acide chlorhydrique.

On peut montrer facilement la formation de ces fumées blanches en plaçant l'un à côté de l'autre deux verres à pied dont l'un laisse exhaler de l'ammoniaque et l'autre de l'acide chlorhydrique (*fig.* 212). Les deux gaz invisibles s'unissent dans l'air, et forment subitement au-dessus et autour des verres un nuage épais qui tombe en poussière blanche ; c'est du sel ammoniac.

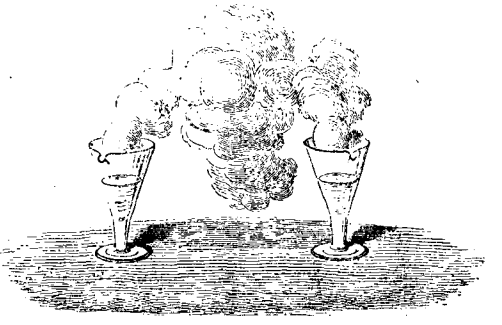


Fig. 212.

Si l'on fait passer de l'ammoniaque à travers un tube rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, elle est en partie décomposée et donne naissance à de l'azote et à de l'hydrogène qui se trouvent dans le rapport de 1 volume d'azote à 3 volumes d'hydrogène. L'expérience se fait en introduisant dans un ballon en verre A (*fig.* 213) un mé-

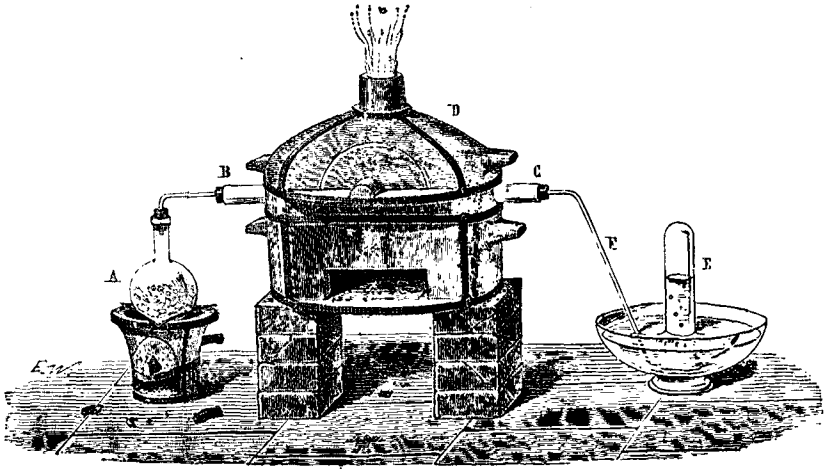


Fig. 213.

lange de chaux et de sel ammoniac; le gaz ammoniac, qui se dégage par l'action de la chaleur, passe sur les fragments de porcelaine portés au rouge que contient le tube de porcelaine BC placé sur le fourneau D; le tube recourbé F permet au mélange d'azote et d'hydrogène de se rendre dans l'éprouvette E; cette décomposition est plus facile si l'on introduit dans le tube de porcelaine une petite quantité de platine. Ce métal ne subit dans ce cas aucune altération.

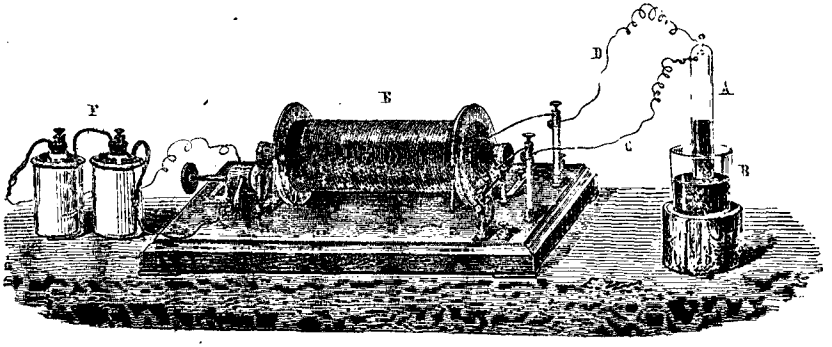


Fig. 214.

On peut aussi décomposer l'ammoniaque en la soumettant à l'action d'une série d'étincelles électriques. Pour faire cette expérience, on emploie l'appareil ci-dessus (*fig.* 214) :

Une certaine quantité de gaz ammoniac est introduite dans un eudiomètre A placé sur une cuve à mercure B et communiquant par les fils D, G aux pôles d'un appareil de Ruhmkorff E marchant avec deux éléments de Bunsen F. Le gaz ne tarde pas à doubler de volume sous l'influence des étincelles électriques, et l'on trouve alors un mélange d'azote et d'hydrogène dans les rapports de 1 volume du premier pour 3 du second.

L'ammoniaque est un des gaz les plus solubles dans l'eau que l'on connaisse ; l'eau peut en dissoudre 670 fois son volume. Si l'on met en contact avec l'eau une éprouvette remplie de gaz ammoniac pur, il est absorbé instantanément, et l'eau vient frapper le haut de l'éprouvette avec assez de force pour la briser. Aussi, pour faire cette expérience, faut-il avoir le soin d'envelopper l'éprouvette d'un linge, car les éclats de verre pourraient blesser l'opérateur.

L'appareil suivant (*fig.* 215) donne le moyen de produire l'absorption du gaz ammoniac par l'eau d'une manière élégante. Le flacon A, plein de gaz ammoniac, est muni d'un bouchon mastiqué à travers lequel passe un tube *t* en verre, rempli de mercure, et effilé à ses extrémités, mais dont l'inférieure seulement est fermée à la lampe. Ce flacon est fixé au-dessus d'un vase B plein d'eau. Lorsque l'on casse avec une pince *p* la pointe du tube qui plonge dans l'eau, le mercure tombe et l'eau monte dans le tube ; puis, dès qu'elle est arrivée à son extrémité supérieure, elle s'élance avec une grande rapidité en formant une gerbe : en quelques instants le flacon A est entièrement rempli d'eau.

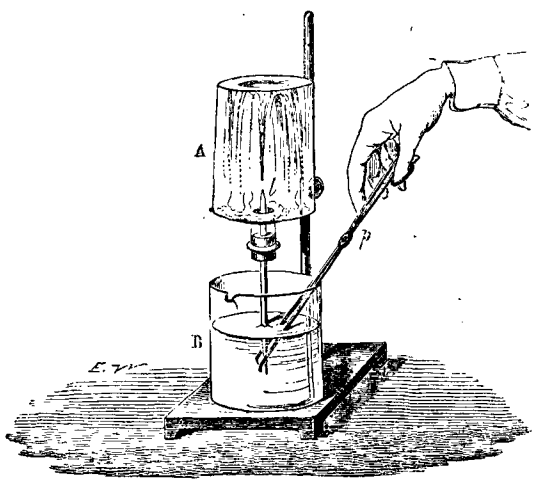


Fig. 215.

Un morceau de glace qu'on introduit dans une cloche remplie de gaz ammoniac absorbe rapidement ce gaz et se liquéfie aussitôt. Malgré cette grande solubilité, l'ammoniaque ne répand pas à l'air de fumées blanches, parce qu'elle ne forme pas avec l'eau de combinaison en proportion définie.

L'eau saturée de gaz ammoniac est employée dans les réactions chimiques et remplace le gaz ammoniac, qui serait plus difficile à manier.

Cette dissolution, que l'on appelle souvent *ammoniaque liquide*, a pour densité 0,85 à 10°. Elle se congèle vers — 40°. Elle abandonne tout le gaz qu'elle contient quand on la chauffe à 60° ou qu'on l'abandonne pendant longtemps au contact de l'air : elle le perd également dans le vide.

L'ammoniaque liquide possède l'odeur du gaz ammoniac ; sa saveur est très-caustique ; elle agit sur la peau avec énergie.

L'oxygène agit sur l'ammoniaque sous l'influence de l'électricité et forme de l'eau et de l'azote : $AzH^3 + O^3 = Az + 3HO$.

Un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène se transforme en acide azotique sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée : $AzH^3 + O^8 = AzO^5 + 3HO$ (M. KUHLMANN).

Le chlore décompose l'ammoniaque ; si l'on fait passer dans ce gaz seulement quelques bulles de chlore, il se forme aussitôt des fumées blanches dont la production est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière. Il se produit du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3,HCl) + Az.$$

Le chlore décompose aussi l'ammoniaque liquide, mais alors l'action est moins énergique ; elle n'est pas accompagnée de lumière : si le chlore est en excès, l'azote qui se dégage a toujours l'odeur du chlorure d'azote (Voy. *Préparation de l'azote*).

Le brôme agit comme le chlore sur le gaz ammoniac.

L'iode peut, sous l'influence de la chaleur, décomposer le gaz ammoniac et produire de l'acide iodhydrique et de l'azote ; mais si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac sur de l'iode qu'on a préalablement refroidi, on obtient un liquide noir qui, sous l'influence de l'eau, se décompose en iodhydrate d'ammoniaque et en un corps insoluble connu sous le nom d'*iodure d'azote* (M. COLIN).

Le soufre et le phosphore n'agissent sur le gaz ammoniac que sous l'influence de la chaleur ; les produits de ces deux réactions n'ont pas été suffisamment examinés.

Le charbon décompose le gaz ammoniac sous l'influence d'une température élevée, et produit du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène :

$$2AzH^3 + 2C = AzH^3,HC^2Az + H^2.$$

L'hydrogène qui se dégage dans cette décomposition est toujours accompagné d'une certaine quantité d'azote.

Si l'on fait passer du gaz ammoniac sur du potassium ou du sodium légèrement chauffés, il se forme des combinaisons dont la composition paraît correspondre aux formules AzH^2K et AzH^2Na. Dans cette réaction, un équivalent d'hydrogène se trouve éliminé. Ces combinaisons, soumises à l'action d'une forte chaleur, paraissent se décomposer en azotures de potassium et de sodium (GAY-LUSSAC et THENARD).

Lorsqu'on fait arriver de l'ammoniaque sur du cuivre ou du fer chauffés au rouge (*fig.* 216), ce gaz se décompose en ses éléments, c'est-à-dire en 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène. Si la température n'est pas très-élevée, l'azote de l'ammoniaque se combine avec les métaux. Le cuivre et le fer maintenus au rouge naissant dans un courant de gaz ammoniac, augmentent de poids d'une manière très-sensible et paraissent se transformer en azotures (SAVART et M. DESPRETZ).

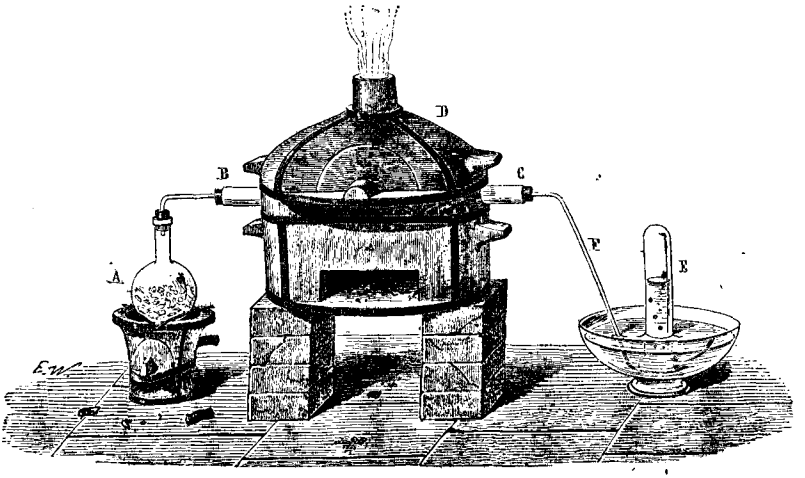


Fig. 216.

A, ballon en verre contenant un mélange de chaux et de sel ammoniac, qui dégage du gaz ammoniac par l'action de la chaleur. — BC, tube de porcelaine contenant ou de la tournure de cuivre ou de la tournure de fer. — D, fourneau long. — F, tube recourbé qui conduit les gaz dans l'éprouvette E.

Mais si les métaux sont chauffés au rouge vif, les azotures se décomposent, et le métal soumis à l'action du gaz ammoniac n'éprouve qu'un changement dans ses propriétés physiques; il est devenu alors gris et cassant.

L'ammoniaque liquide dissout plusieurs oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre et les protoxydes de fer, de cobalt, de nickel, etc. Les oxydes alcalins et terreux paraissent être sans action sur le gaz ammoniac; mais en faisant passer à chaud sur des oxydes métalliques réductibles par l'hydrogène un courant de gaz ammoniac, on produit de l'eau et des azotures métalliques, ou simplement de l'eau et des métaux réduits si la température est portée jusqu'au rouge.

ANALYSE.

Lorsqu'on décompose le gaz ammoniac par la chaleur ou par l'électricité, on reconnaît que ce gaz double de volume. Pour apprécier les quantités d'azote et d'hydrogène contenues dans le mélange gazeux, on

introduit dans un eudiomètre 100 volumes de gaz provenant de la décomposition de l'ammoniaque avec 50 volumes d'oxygène, et l'on fait passer dans le mélange une étincelle électrique (*fig.* 217). En mesurant le résidu, on trouve qu'il est formé de 37,5 volumes.

L'absorption a donc été de 112,5. Cette absorption est due à la production d'une certaine quantité d'eau : en se reportant à la composition de l'eau qui a été établie précédemment, on reconnaît que 112,5 volumes représentent l'absorption correspondant à 37,5 volumes d'oxygène et à 75 volumes d'hydrogène.

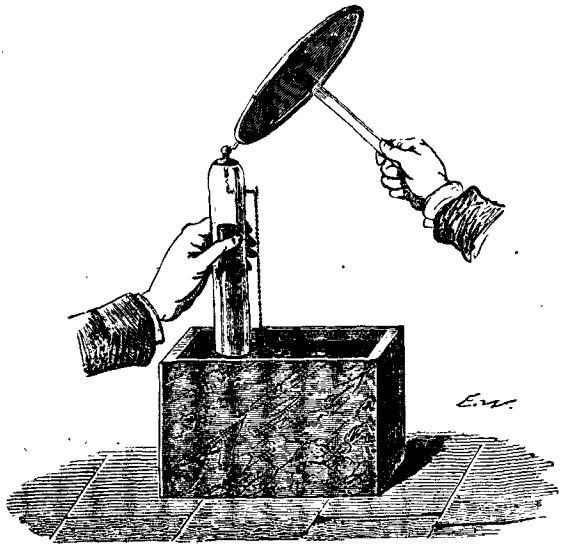


Fig. 217.

On voit donc déjà que 100 volumes du mélange contiennent 75 volumes d'hydrogène : pour apprécier la proportion d'azote, on met le gaz qui reste, et qui représente 37,5 volumes, en contact avec un morceau de phosphore; il se fait une absorption de 12,25 volumes d'oxygène, et le résidu, qui est de 25 volumes, représente l'azote : ainsi les 100 volumes de mélange gazeux sont formés de 75 volumes d'hydrogène et de 25 d'azote.

Puisque l'ammoniaque, en se décomposant, a doublé de volume, 100 volumes de mélange ne représentent que 50 volumes de gaz ammoniac. On peut donc dire que 50 volumes d'ammoniaque ont donné, en se décomposant, 75 volumes d'hydrogène et 25 volumes d'azote, ou que 100 volumes d'ammoniaque sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote.

On vérifie facilement cette composition par le calcul : si l'on ajoute, en effet, à la demi-densité de l'azote, 0,48565, une fois et demie la densité de l'hydrogène, ou 0,10389, la somme 0,58954 doit être égale à la densité de l'ammoniaque. Or, la densité expérimentale est 0,596 : cette densité se rapproche beaucoup, comme on voit, du nombre théorique. L'ammoniaque étant formée de 0,10389 d'hydrogène et de 0,48565 d'azote, on déduit la composition en centièmes de l'ammoniaque de la proportion suivante :

$$0{,}48565 + 0{,}10389 : 0{,}10389 :: 100 : x.$$

$$x = 17{,}59.$$

100 d'ammoniaque contiennent donc 17,59 d'hydrogène et 82,41 d'azote.

On détermine l'équivalent de l'ammoniaque en cherchant la quantité de ce gaz qui se combine avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique pour former du chlorhydrate d'ammoniaque. On a reconnu que l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique s'unissent à volumes égaux pour constituer le chlorhydrate d'ammoniaque. Comme l'équivalent de l'acide chlorhydrique est représenté par 4 volumes, l'équivalent de l'ammoniaque correspond aussi à 4 volumes.

L'ammoniaque est donc formée de 2 volumes d'azote et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes; la formule AzH^3 représente son équivalent, et le poids de cet équivalent est 212,5 ; en effet :

1 équivalent d'azote.....	= 175,00
3 équivalents d'hydrogène.....	= 37,50
1 équivalent d'ammoniaque AzH^3	= 212,50

ÉTAT NATUREL. — MODES DE FORMATION.

Un grand nombre de matières organiques contiennent de l'azote. Ces matières peuvent donner naissance à de l'ammoniaque :

1° Lorsqu'elles se décomposent spontanément ;

2° Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur ;

3° Lorsqu'on les chauffe avec un alcali hydraté, par exemple avec de l'hydrate de potasse : tout l'azote de la matière organique se dégage alors à l'état d'ammoniaque.

L'azote et l'hydrogène peuvent s'unir à l'état naissant pour produire de l'ammoniaque. L'expérience se fait en produisant de l'hydrogène dans

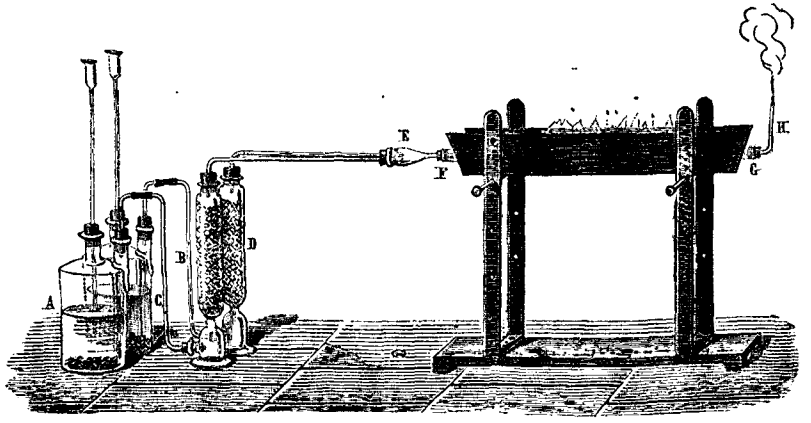


Fig. 218.

un flacon A et du deutoxyde d'azote dans un autre flacon C (*fig.* 218). Ces deux gaz, après qu'ils ont été desséchés, le premier dans l'éprouvette B, le second dans l'éprouvette D, viennent se mélanger dans l'allonge en

verre E d'où ils pénètrent dans le tube de verre EH contenant de la mousse de platine que l'on chauffe avec quelques charbons placés sur

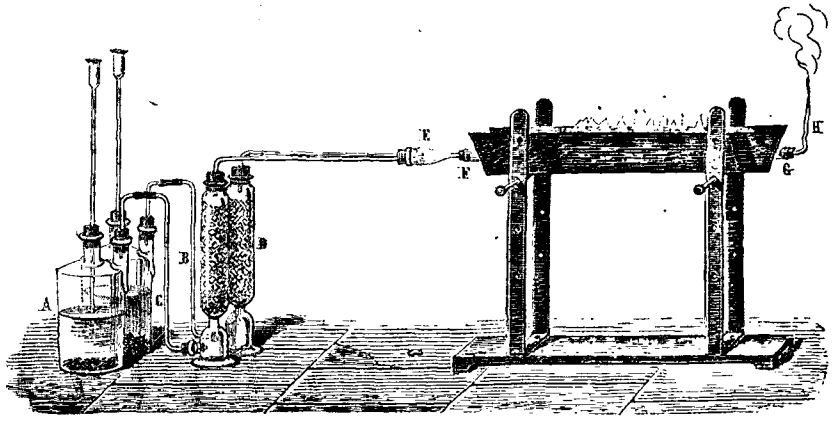


Fig. 218.

la grille FG. Ainsi, quand on fait passer simultanément un excès d'hydrogène et un composé oxygéné de l'azote sur de la mousse de platine légèrement chauffée, il se produit de l'ammoniaque (M. KUHLMANN) :

$$AzO^2 + 5H = 2HO + AzH^3.$$

Dans cette réaction, le platine agit par sa présence seule. On peut remplacer ce métal par du sesqui-oxyde de fer (M. REISET).

Plusieurs métaux, et particulièrement l'étain, le zinc et le fer, traités par l'acide azotique, produisent également de l'ammoniaque qui reste dans la liqueur à l'état d'azotate.

Pour expliquer la production de l'ammoniaque dans l'action de l'acide azotique sur les métaux, on peut admettre que, sous l'influence de cet acide, l'eau est décomposée et qu'il se dégage de l'hydrogène, qui, à l'état naissant, réagit sur l'acide azotique et forme de l'ammoniaque :

$$H^8 + AzO^5 = AzH^3 + 5HO.$$

Lorsqu'on introduit de l'acide azotique dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique et du zinc, et qui produit, par conséquent, de l'hydrogène, le dégagement de gaz cesse quelquefois complétement, et l'hydrogène se combine avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque qui produit de l'azotate d'ammoniaque.

L'ammoniaque prend encore naissance lorsqu'on expose le fer à l'action de l'air humide : l'eau est décomposée, son oxygène s'unit au fer pour former du sesqui-oxyde de fer, et son hydrogène produit, avec l'azote tenu en dissolution dans l'eau, de l'ammoniaque qui, se combinant avec l'acide carbonique de l'air, donne du carbonate d'ammoniaque; aussi la rouille dégage-t-elle toujours de l'ammoniaque quand on la mêle avec de la potasse et qu'on chauffe le mélange.

Autrefois, dans les expertises judiciaires, lorsqu'on trouvait de l'ammo-

niaque dans la rouille formée sur des instruments qu'on supposait avoir servi à l'accomplissement d'un crime, on en concluait que cette rouille provenait de taches de sang; mais on voit, d'après ce qui précède, que cette conclusion était inexacte, la présence d'une matière organique azotée n'étant pas nécessaire à la formation de l'ammoniaque.

Un papier rouge de tournesol humecté et placé sur une lame de fer ne tarde pas à reprendre sa couleur bleue; cet effet paraît devoir être attribué à la production de l'ammoniaque.

Certains oxydes de fer et de manganèse naturels, quelques argiles et diverses matières terreuses contiennent de l'ammoniaque. On en trouve aussi de petites quantités dans les pluies d'orage, à l'état de carbonate ou d'azotate d'ammoniaque.

Nous avons dit qu'il existe constamment des traces d'ammoniaque dans l'air; plusieurs chimistes pensent que les corps poreux dans lesquels on trouve de l'ammoniaque n'ont fait que condenser ce gaz.

Les sécrétions des animaux, leurs urines, leurs excréments contiennent de l'ammoniaque ou des corps, tels que l'urée, qui se transforment facilement en sels ammoniacaux.

On peut dire, en résumé, que l'hydrogène et l'azote ont une grande tendance à s'unir entre eux pour former de l'ammoniaque, et que ce composé se produit surtout avec facilité lorsque ces deux corps sortent d'une combinaison et qu'ils se rencontrent à *l'état naissant*.

PRÉPARATION.

La préparation de l'ammoniaque est fondée sur la propriété que possèdent les alcalis fixes de la déplacer de ses combinaisons salines. Tous les sels ammoniacaux pourraient servir indistinctement à cette préparation; mais on emploie de préférence le chlorhydrate d'ammoniaque, que l'on trouve en abondance dans le commerce.

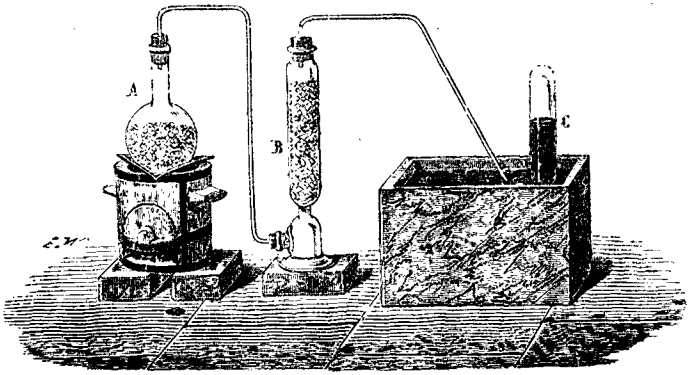


Fig. 219.

On introduit dans un ballon A (*fig.* 219), ou mieux dans une cornue en terre, un mélange à poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac;

le mélange ne doit occuper que le tiers ou la moitié de la capacité du ballon : le reste est rempli de petits fragments de chaux caustique destinés à dessécher le gaz.

Le ballon porte un tube recourbé qui s'engage dans une éprouvette étranglée B, remplie de potasse caustique en morceaux qui retient les dernières traces d'humidité. On ne peut employer, pour dessécher l'ammoniaque, le chlorure de calcium, qui a la propriété d'absorber de grandes quantités de ce gaz.

L'action de la chaux sur le sel ammoniac commence à froid ; mais elle s'arrêterait bientôt si l'on ne chauffait le ballon avec quelques charbons. Le gaz doit être recueilli sur le mercure, et l'on reconnaît qu'il est pur lorsqu'il est complétement absorbable par l'eau.

L'équation $AzH^3,HCl + CaO = HO + CaCl + AzH^3$ rend compte de l'action de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

On peut aussi obtenir le gaz ammoniac en faisant chauffer l'ammoniaque liquide du commerce dans un ballon A (*fig.* 220) ; il suffit d'une température peu élevée pour en dégager tout le gaz qu'elle renferme et qui se rend par le tube B sous l'éprouvette C.

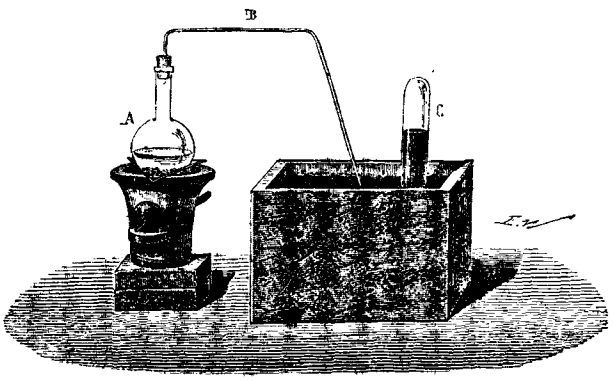


Fig. 220.

La dissolution d'ammoniaque (ammoniaque liquide) se prépare en recevant le gaz ammoniac dégagé du ballon A, d'abord dans un flacon laveur B où l'on a mis une petite quantité de lait de chaux pour absorber l'acide carbonique et les corps étrangers qui pourraient être entraînés, et ensuite dans une série de flacons C, D qui contiennent de l'eau distillée (*fig.* 221).

Comme l'eau ammoniacale est plus légère que l'eau pure, le tube qui amène le gaz dans l'eau distillée doit plonger jusqu'au fond du flacon ; pour faciliter la dissolution de l'ammoniaque, on entoure d'eau froide les flacons condensateurs : on peut considérer la saturation comme complète quand on voit de nombreuses bulles de gaz se dégager de la dissolution ammoniacale refroidie.

On prépare l'ammoniaque, dans l'industrie, en chauffant dans un appareil distillatoire en fonte ou en fer forgé, un mélange de chaux et de différents sels ammoniacaux (carbonate, sulfate ou chlorhydrate d'ammoniaque) ; le gaz traverse une série de vases condensateurs disposés

comme les flacons d'un appareil de Woulf ; les premiers retiennent des

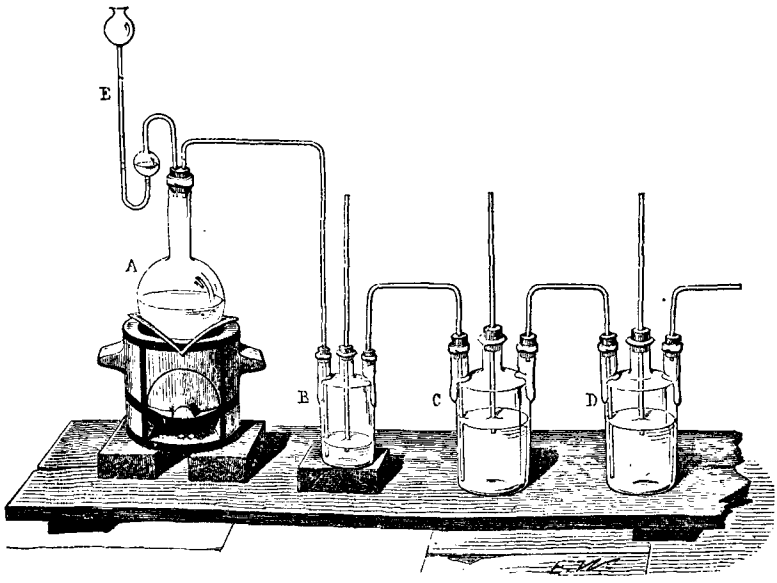


Fig. 221.

matières étrangères ; les derniers renferment de l'eau pure dans laquelle le gaz purifié vient se dissoudre.

La figure 222 représente l'appareil et le mode opératoire imaginés par M. Mallet pour retirer l'ammoniaque que renferment les eaux de condensation des usines à gaz, les produits liquides de la distillation des os, les urines pourries ou les *eaux vannes* des dépôts de vidange.

Deux chaudières en forte tôle, A et B, de 1200 litres de capacité, sont placées par étages sur un fourneau ordinaire ; l'inférieure A seule repose sur le foyer ; la supérieure B est chauffée par la chaleur perdue et par la vapeur de la première. Elles communiquent entre elles dans le haut par un tuyau courbe *c*, destiné à la transmission des vapeurs de l'une dans l'autre, et dans le bas par un autre tube à robinet *d*, qui a pour objet de faire passer les liquides de B en A, d'où ils s'écoulent, après leur épuisement complet, par un tuyau à robinet qu'on ne voit pas dans la figure.

On introduit successivement dans ces chaudières les eaux ammoniacales et un lait de chaux, d'où résultent la mise en liberté de l'alcali volatil, et la formation de carbonate de chaux et de sulfure de calcium qui restent dans les eaux épuisées. Les eaux ammoniacales à traiter arrivent déjà chaudes, par le tuyau à robinet *h*, du réfrigérant D formé de toutes parts et qu'alimente, au moyen du tube à entonnoir *g*,

un réservoir E placé dans le haut de l'atelier. Le lait de chaux est introduit par l'ouverture *e* qu'on rebouche ensuite. Chaque chaudière est

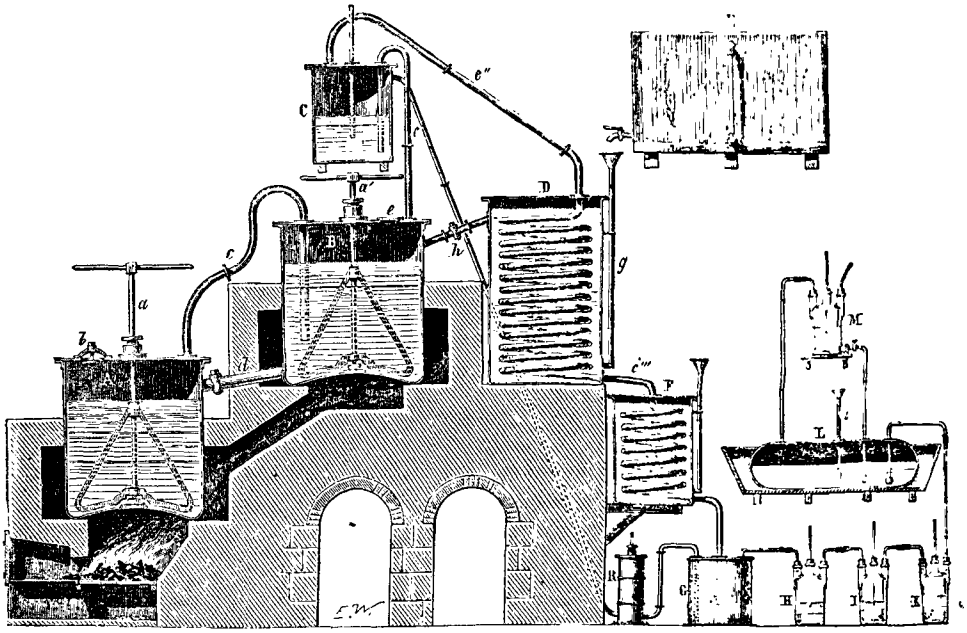


Fig. 222.

munie d'un agitateur *a*, *a'* qu'un ouvrier manœuvre de temps à autre. Un trou d'homme *b* est pratiqué dans le couvercle pour le nettoyage des vases.

Le gaz ammoniac qui sort de la chaudière A vient barbotter dans le liquide de la chaudière B et se réunir à celui qui se dégage de celle-ci ; de là il passe au moyen du tube *c'* dans un laveur C, arrive ensuite dans le serpentin du réfrigérant D par le tube *c''*, puis dans celui du réfrigérant F, qui est refroidi par de l'eau ordinaire.

L'eau qui s'est condensée dans les deux serpentins et le gaz ammoniac arrivent dans le vase G. Une pompe R reprend l'eau saturée et colorée, et la fait passer du vase G dans le laveur C, d'où on la soutire de temps à autre pour l'introduire dans la chaudière B, afin d'en dégager une seconde fois le gaz alcalin. Quant au gaz non condensé, il s'échappe du vase G, et passe successivement dans un appareil de Woulf. Le flacon H contient de l'huile d'olive destinée à retenir certains carbures d'hydrogène ; le flacon I renferme de la lessive de soude pour achever de dépouiller le gaz de toute matière odorante ; enfin le flacon K est à moitié rempli d'eau pure. De ce dernier vase laveur, le gaz passe dans un grand cylindre en plomb L contenant de l'eau ou des acides, suivant que l'on veut avoir de l'ammoniaque liquide ou un sel ammoniacal (sulfate ou chlorhydrate). Ce cylindre est refroidi par un courant d'eau

continu ; il porte un tube à entonnoir *i* pour l'introduction de l'eau ou des acides, et un autre tube qui conduit l'excès de gaz dans un flacon M contenant de l'eau. Lorsque cette dernière est saturée, on la fait retomber dans le grand cylindre L au moyen d'un tube à robinet.

(M. GIRARDIN.)

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

L'ammoniaque se reconnaît, comme nous l'avons dit, 1° à son odeur ; 2° à son alcalinité ; 3° aux fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle produit au contact d'un tube de verre trempé dans l'acide chlorhydrique.

On dose l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate (AzH^3,HCl), ou de chloroplatinate ($PtCl^2AzH^3$,HCl), ou par les liqueurs titrées.

1° *Dosage à l'état de chlorhydrate.* — Ce mode de dosage convient toutes les fois que la solution ne contient que du chlorhydrate d'ammoniaque, ou un sel dont l'acide soit éliminé par l'acide chlorhydrique (carbonate, sulfhydrate, etc.). Dans ce dernier cas on commence par ajouter à la solution un léger excès d'acide chlorhydrique, et on filtre s'il est nécessaire. On évapore ensuite le liquide au bain-marie et l'on chauffe le résidu à 100 degrés jusqu'à ce qu'il n'éprouve plus de perte de poids. Cette méthode donne des résultats très-sûrs, parce que la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui s'évapore pendant la dessiccation est tout à fait insignifiante.

2° *Dosage à l'état de chloroplatinate.* — C'est sous la forme de chloroplatinate que l'on dose le plus fréquemment l'ammoniaque. Cette base peut être précipitée par le bichlorure de platine de toute combinaison dont l'acide est soluble dans l'alcool (sulfate, phosphate, etc.). Le chloroplatinate d'ammoniaque est une poudre jaune insoluble dans l'alcool fort ; il est inaltérable à 100° ; par la calcination il laisse pour résidu du platine métallique à l'état de mousse. On le recueille sur un filtre taré, on le dessèche complétement à 100°, et on le pèse. A l'aide de la formule de ce sel, il est aisé de calculer la quantité d'ammoniaque qu'il contient sous un poids donné.

Comme vérification, il faut détruire le chloroplatinate d'ammoniaque par la chaleur ; le poids du résidu de platine métallique fait connaître celui de l'ammoniaque. La détermination de l'ammoniaque est exacte quand les deux opérations conduisent au même résultat.

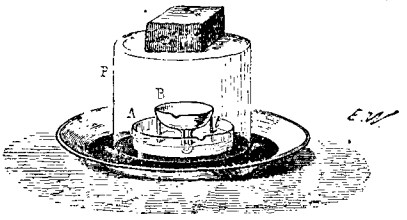


Fig. 223.

3° *Dosage par les liqueurs titrées.* — On met la dissolution ammoniacale dans un vase A à fond plat et qui a de 10 à 12 centimètres de diamètre (*fig.* 223). Un trépied en verre

plein *t* est posé au milieu de ce vase et supporte une capsule B qui contient une quantité déterminée d'acide sulfurique normal. Une cloche ou un pot de verre repose sur une assiette contenant du mercure, et met les deux dissolutions à l'abri de l'air.

Il résulte des expériences de M. Schlœsing que lorsque l'on dissout dans 25 à 30 centimètres cubes d'eau de 1 décigramme à 1 gramme d'ammoniaque, et qu'on introduit la dissolution dans l'appareil à absorption, une grande partie de l'ammoniaque est absorbée dans les premières heures, mais la totalité ne l'est qu'au bout de 24 ou 48 heures.

Lorsque l'ammoniaque est à l'état de combinaison saline, il est nécessaire de la déplacer par la potasse ou par la chaux. Si l'on emploie la chaux, elle doit être ajoutée rapidement, afin que l'ammoniaque ne s'échappe pas. La potasse n'est pas versée dans la dissolution, on en met un morceau sur un petit trépied en verre au-dessus de la dissolution du sel ammoniacal, et elle ne tarde pas à se liquéfier et à couler sur ce sel.

On s'assure à l'aide d'un papier de tournesol rouge et humide, introduit dans la cloche, que tout le gaz ammoniac est absorbé.

L'acide est ensuite neutralisé par une dissolution titrée de potasse à la chaux, et si l'on ajoutait un excès d'alcali, on neutraliserait l'excès de potasse par une dissolution normale très-étendue d'acide sulfurique.

Cet appareil a été modifié par M. Deville. Au moyen d'un peu de cire fondue on adapte une capsule à fond plat *b* (*fig.* 224) à un cylindre de bois *c*, qu'il faut lui-même masquer au fond du cristallisoir L il est recouvert d'une couche de mercure. La capsule *b* contient 10 centimètre cubes d'acide sulfurique titré; le sel ammoniacal à doser se place dans la capsule *a;* si c'est un carbonate, il faut chasser l'acide carbonique avec un acide dilué. Le tout est recouvert par une cloche tubulée G, fermée par un bouchon que traversent un tube à robinet ED et une pipette ABC, également munie d'un robinet A et remplie par une dissolution concentrée de potasse caustique. En aspirant avec la bouche par le tube DE, le mercure s'élève dans la cloche; alors on ferme D, et en ouvrant A, la dissolution de potasse s'écoule dans la capsule *a*. Au bout de quarante-huit heures

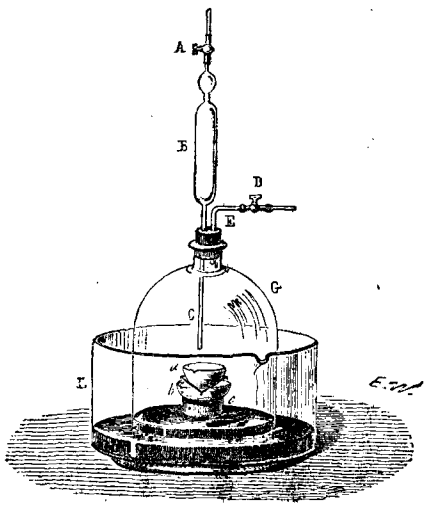


Fig. 224.

l'analyse est terminée : l'ammoniaque a été complétement expulsée du sel et absorbée par l'acide sulfurique; on peut en avoir la certitude, si un papier de tournesol rouge très-sensible redevient rouge après avoir bleui. Il ne reste plus qu'à rechercher par le saccharate de chaux la quantité d'alcali fixée par l'acide sulfurique titré (M. DEVILLE).

Procédés de M. Boussingault. — 1° Le procédé suivant, applicable à l'analyse des sels ammoniacaux en général, convient particulièrement quand l'ammoniaque à doser est en présence de substances azotées très-altérables (telles que l'urée), qui émettent facilement de l'ammoniaque sous l'influence des bases fixes.

Il consiste à rendre l'ammoniaque libre par la chaux hydratée, ou par le bicarbonate de soude, et à l'éliminer ensuite par une ébullition dans le vide à une température aussi basse que possible.

L'appareil dont on fait usage se compose d'un ballon A (*fig.* 225) d'un

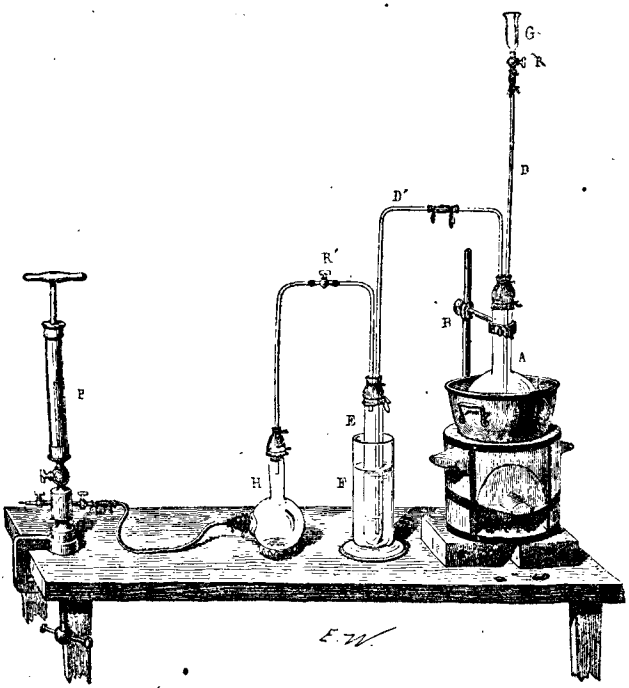


Fig. 225.

litre de capacité, maintenu par un support B, dans l'eau d'une petite chaudière fixée sur un fourneau. Ce ballon est fermé par un bouchon que traversent deux tubulures. L'un droit D pénètre jusqu'à quelques millimètres du fond; à l'extrémité supérieure de ce tube est un robinet R. L'autre tube D', courbé deux fois à angle droit, aboutit à l'acide titré contenu dans l'éprouvette E, d'où part un tube muni d'un robinet R', qui, selon qu'il est ouvert ou fermé, établit ou intercepte la communication de l'appareil avec un ballon H dans lequel on peut faire

le vide, à l'aide d'une pompe P ou d'une machine pneumatique. Les orifices du ballon et de l'éprouvette sont liés aux tubes qui les traversent par des manchons en caoutchouc renforcés, soit par des liéges, soit par des lames de plomb, pour empêcher les affaissements qu'occasionnerait la pression extérieure lorsque l'appareil serait vide d'air.

Voici comment on opère lorsqu'il s'agit, par exemple, de retirer l'ammoniaque du chlorhydrate au moyen de la chaux. L'éprouvette E contient 10 centimètres cubes d'acide titré; elle plonge dans un vase de verre F servant de réfrigérant, dans lequel on a soin d'entretenir de l'eau à une assez basse température. La chaux hydratée étant introduite dans le ballon, on monte l'appareil, en laissant ouvert le robinet R du tube droit D. Le robinet R' est fermé ; le vide est fait dans le ballon H. On place sur le robinet ouvert R un petit entonnoir, dont le col effilé traverse le trou de la douille, afin de porter la solution de sel ammoniac dans le tube de verre D. A l'instant où l'on verse cette solution et mieux encore un peu avant, on ouvre en partie le robinet R' en communication avec le ballon vide H, de manière à déterminer une forte aspiration dans le tube D. La solution pénètre dans le ballon avec une grande vitesse; quand elle est introduite, on lave le vase qui la contenait, et l'on ajoute les eaux de lavage. On retire l'entonnoir pour fermer le robinet R, et l'on ouvre entièrement l'autre robinet R'; puis on fait de nouveau le vide.

Si le bain-marie est à 33 ou 40 degrés, le liquide entre très-promptement en ébullition ; on ferme alors en R, et si l'éprouvette qui contient l'acide est plongée dans l'eau froide, l'ébullition se soutient et le liquide vient se condenser en E. La distillation est rapide, et bientôt il ne reste plus dans le ballon qu'un résidu sec. L'opération est terminée; il ne reste plus qu'à faire passer dans l'acide les dernières traces des vapeurs ammoniacales répandues dans l'appareil. On y parvient en faisant rentrer l'air très-lentement par le robinet R; ensuite on établit graduellement la communication avec le ballon vide H et l'on donne quelques coups de piston avec la pompe, pour compléter le balayage. Il ne s'agit plus alors que de déterminer le titre de l'acide contenu dans l'éprouvette E.

2° Les eaux de pluie, de rivières, de sources, contiennent des traces d'ammoniaque, qu'il importe de pouvoir doser avec exactitude. L'expérience démontre, que si l'on distille de l'eau renfermant une très-faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation. C'est sur cè fait que repose le procédé suivant.

L'appareil distillatoire dont on se sert consiste en un ballon A de 2 litres de capacité (*fig.* 226) placé sur un fourneau. Le ballon est muni d'un bouchon traversé par deux tubes : l'un *b* est droit et pénètre presque jusqu'au fond du ballon; c'est par ce tube qu'on introduit l'eau à distiller, et qu'on la retire après la distillation. L'autre tube *c*

recourbé, conduit la vapeur dans le réfrigérant *d*. Pour qu'il n'y ait pas de liquide entraîné, pendant l'ébullition, il faut que le diamètre intérieur du tube *c* soit au moins de 1 centimètre. Les bouchons adaptés

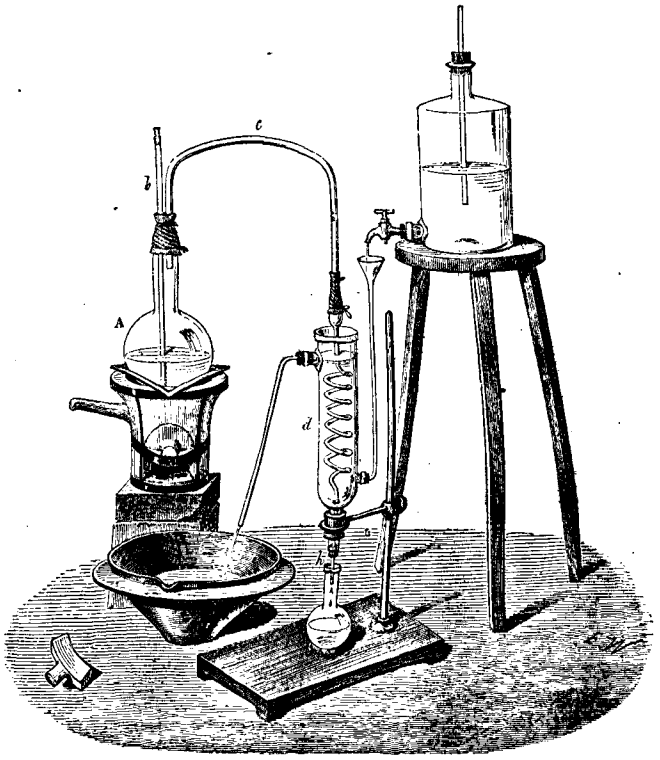


Fig. 226.

au ballon et au serpentin doivent être solidement assujettis au moyen d'anneaux de caoutchouc recouverts d'un ruban de fil.

L'eau est introduite dans le ballon au moyen d'un petit entonnoir qu'on place à l'orifice du tube *b*. Lorsque les $\frac{8}{10}$ ou $\frac{9}{10}$ de l'eau, qui doit être distillée, ont pénétré dans le ballon, on verse quelques centimètres cubes d'une solution contenant une quantité connue d'hydrate de potasse préalablement fondu, puis on ajoute le reste de l'eau qui entraîne la solution alcaline, et l'on ferme l'ouverture du tube *b* avec un petit bouchon. On procède alors à la distillation, en maintenant le liquide à une ébullition modérée mais soutenue. Quand la vapeur commence à se condenser, il faut avoir soin de renouveler sans cesse l'eau du réfrigérant. Le liquide distillé est reçu dans des fioles jaugées; on ne peut être certain d'avoir toute l'ammoniaque qu'autant qu'on a recueilli les $\frac{3}{5}$ du liquide soumis à la distillation.

La distillation terminée, on enlève le feu, et, sans attendre que le ré-

sidu soit refroidi, on le retire du ballon. A cet effet on adapte, au moyen d'un caoutchouc, un tube B (*fig.* 227) recourbé à angle droit, à l'extré-

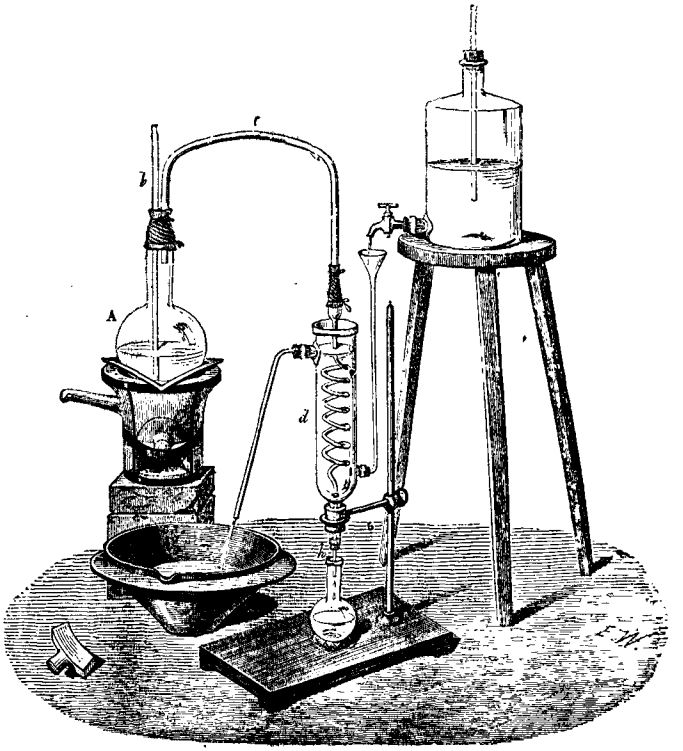


Fig. 226.

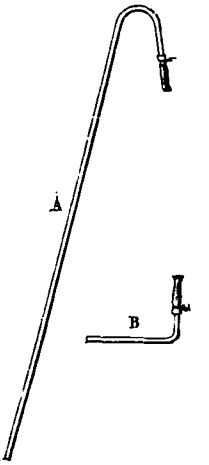


Fig. 227.

mité inférieure *h* du serpentin ; on fixe de même un tube recourbé A à l'orifice débouché du tube *b* de manière à former un siphon ; puis on souffle dans le serpentin pour amorcer ce siphon. Quand le liquide s'est écoulé, on enlève les tubes, et l'on charge de nouveau l'appareil ; l'opération est ainsi continue. L'ammoniaque, une fois isolée de ses combinaisons et concentrée dans les premiers produits de la distillation, est dosée par les liqueurs titrées.

(M. CHANCEL.)

Par ce procédé, M. Boussingault a pu constater la présence de l'ammoniaque dans les eaux pluviales, les eaux des fleuves et des sources. D'après ce savant, les fractions suivantes représentent la proportion d'ammoniaque par litre d'eau :

Dans les eaux pluviales.....	0milligr,72
— de rivières	0	18
— de sources.....	0	09

Pour préparer de l'acide sulfurique normal, on verse une certaine quantité d'eau dans un vase d'un litre de capacité (*fig.* 228); puis on y ajoute 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté, on agite, on verse une nouvelle quantité d'eau, et, après le refroidissement, on achève de remplir d'eau le vase jusqu'au trait *a*.

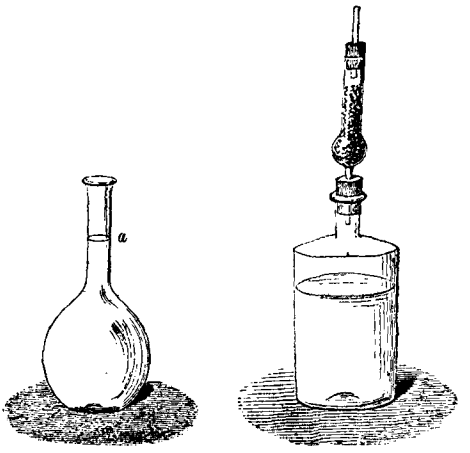


Fig. 228 *et* 229.

Si l'on préférait peser l'eau, il faudrait mêler 962gr,09 de ce liquide à 15 degrés avec 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté.

Ainsi 50 centimètres cubes d'acide sulfurique normal contiennent 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Ces 5 grammes sont saturés exactement par 4gr,807 de potasse pure et sans eau, ou par 3gr,160 de soude.

On titre ordinairement une liqueur alcaline de manière que 50 centimètres cubes neutralisent complétement 10 centimètres cubes de la liqueur acide.

La liqueur alcaline doit être conservée dans un flacon dont le bouchon est traversé par un tube rempli d'un mélange de chaux et de sulfate de soude (*fig.* 229).

La liqueur acide doit aussi être conservée pour l'usage dans un flacon bien bouché.

USAGES.

L'ammoniaque est un des réactifs dont on se sert le plus souvent dans les laboratoires. On l'emploie en médecine comme caustique.

On fait souvent usage de l'ammoniaque pour neutraliser instantanément de grandes quantités de différents acides gazeux. C'est ainsi qu'avant de pénétrer dans une cavité remplie d'acide carbonique on y injecte de l'eau ammoniacale. Certains fourrages humides produisent chez les ruminants un accident connu sous le nom d'*empansement* ou de *météorisation;* on administre, dans ce cas, aux animaux de l'ammoniaque étendue d'eau, afin d'absorber les acides carbonique et sulfhydrique, dont la présence détermine le gonflement de l'appareil digestif.

L'ammoniaque est employée dans plusieurs opérations de teinture.

CHLORE

ÉQUIVALENT : Cl = 443,20.

HISTORIQUE.

Glauber paraît avoir, le premier, entrevu le chlore; car il dit qu'en distillant l'*esprit de sel* (acide chlorhydrique) sur des chaux métalliques, il obtenait un « esprit couleur de feu qui passe dans le récipient, et « qui dissout les métaux et presque tous les minéraux. » Il l'appelle *esprit de sel rectifié*. « Avec ce produit, on peut, ajoute-t-il, faire de « belles choses en médecine, alchimie et dans beaucoup d'arts. Lors- « qu'on le fait digérer quelque temps avec de l'esprit-de-vin concentré, « on remarque qu'il se forme à la surface de la liqueur une espèce de « couche huileuse qui est l'huile de vin (*oleum vini*), très-agréable, et « un excellent cordial » (HOEFER).

La découverte du chlore doit être réellement attribuée à Schéele, elle remonte à l'année 1774. Le savant chimiste suédois obtint ce gaz en traitant un minerai de manganèse par l'acide chlorhydrique, et constata en même temps l'existence de deux nouveaux métaux, le baryum et le manganèse : on avait confondu jusqu'alors ce dernier métal avec le fer. Trois corps simples ont donc été découverts dans un même travail par le modeste apothicaire de Kœping, fait inouï dans les annales de la chimie.

Schéele avait considéré le chlore comme de l'acide muriatique ou marin privé de *phlogistique*, et l'avait nommé *acide marin déphlogistiqué*.

Lavoisier regarda le chlore comme étant formé d'acide muriatique et d'oxygène, et l'appela *acide muriatique oxygéné*.

Enfin, en 1809, Gay-Lussac et Thenard en France, Davy en Angleterre, reconnurent que toutes les réactions du chlore peuvent s'expliquer en considérant l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple; et en effet ce corps n'a jamais été décomposé.

M. Ampère lui a donné le nom de *chlore* que tous les chimistes ont adopté.

PROPRIÉTÉS.

Le chlore est un gaz d'un jaune verdâtre, comme l'indique son nom tiré du mot grec χλωρὸς, d'une odeur forte et suffocante, d'une saveur caustique, d'une densité de 2,44 ; il est impropre à la combustion : une bougie allumée que l'on plonge dans une cloche remplie de ce gaz brûle pendant quelque temps et s'éteint après avoir changé de couleur.

Le chlore est impropre à la respiration, et de plus délétère.

Quelques bulles de chlore, introduites dans les poumons produisent

une suffocation violente et peuvent même causer des lésions suivies de crachement de sang.

Le chlore n'est pas un gaz permanent ; il se liquéfie sous une pression de 5 atmosphères à la température ordinaire.

On peut obtenir du chlore liquéfié en chauffant à 33°, dans un tube fermé aux deux bouts, des cristaux formés par une combinaison du chlore avec l'eau dont nous parlerons plus loin.

Sous l'influence d'une faible élévation de température, cet hydrate de chlore se décompose et l'on trouve au fond du tube deux couches liquides : la couche inférieure A (*fig.* 230) est du chlore liquéfié, et la couche supérieure B, de l'eau saturée de chlore.

(M. Faraday.)

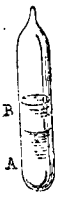


Fig. 230.

La densité du chlore liquide est égale à 1,33.

La couleur de ce corps est, comme celle du chlore gazeux, d'un jaune verdâtre : sa tension est considérable ; à 15° elle est de 4 atmosphères, aussi ne peut-on le conserver que dans des vases bien fermés et suffisamment résistants.

Du chlore sec que l'on fait passer dans un tube en U entouré d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, se liquéfie très-rapidement.

Le chlore est soluble dans l'eau. 1 volume de ce liquide en prend 3,04 à 8° ; c'est à ce terme que la solubilité de ce gaz est à son maximum. Cette solubilité diminue rapidement avec la température : à 50°, elle n'est plus que 1,09 ; lorsqu'on fait bouillir la dissolution de chlore (*fig.* 231) ou lorsqu'on y fait passer rapidement un courant d'air, elle perd tout le chlore qu'elle contient. Cette dissolution est d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore et présente toutes les propriétés du chlore gazeux ; elle est employée dans les laboratoires de préférence au chlore, parce qu'elle peut être maniée plus facilement. Il ne faut pas la préparer à une température trop basse, parce que le pouvoir dissolvant de l'eau diminue rapidement par le refroidissement à partir de + 8° ; à 0°, l'eau ne dissout plus qu'une fois et demie environ son volume de chlore.

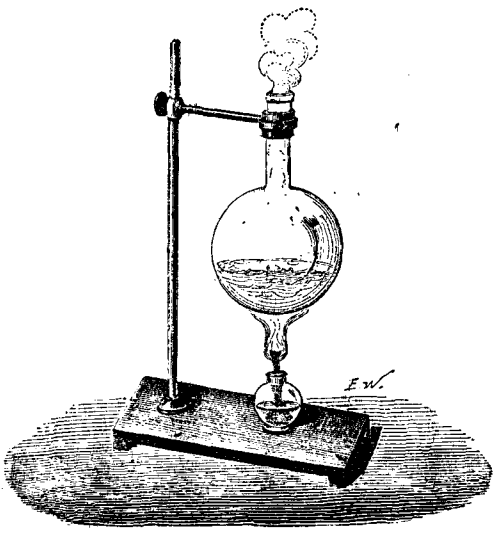


Fig. 231.

On doit conserver à l'abri de la lumière la dissolution de chlore, at-

tendu qu'elle se décompose sous l'influence de la radiation solaire. Le chlore, réagissant sur les éléments de l'eau, se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chorhydrique, et dégage de l'oxygène. Lorsque la dissolution de chlore est exposée directement aux rayons solaires, il se forme de l'acide hypochloreux, dont on peut constater la présence avec le chlorure de plomb ou le chlorure de manganèse qui forment de l'acide plombique ou du peroxyde de manganèse; mais l'acide hypochloreux est bientôt décomposé par l'acide chlorhydrique qui se forme en même temps (M. MILLON). Selon M. Barreswil, il se produit en outre de l'acide perchlorique dans l'action du chlore sur l'eau.

La dissolution de chlore est enfermée dans des flacons en verre rouge, jaune ou vert, ou en verre ordinaire entouré de papier noir, afin d'éviter sa décomposition par la lumière solaire directe ou diffuse.

En refroidissant à la température de 2 ou 3 degrés au-dessus de zéro une dissolution de chlore saturée à + 8°, on la voit bientôt abandonner des cristaux d'hydrate de chlore d'un blanc jaunâtre, dont la forme paraît être celle d'un octaèdre allongé à base rhomboïdale.

Cet hydrate est formé de 28 parties de chlore et de 72 parties d'eau, ce qui correspond à la formule Cl,10HO. Il a été appliqué par M. Faraday à la préparation du chlore liquide.

Dans la préparation de l'hydrate de chlore, il faut éviter que la température ne s'abaisse au-dessous de zéro; la dissolution de chlore se congelant presque avec la même facilité que l'eau pure, les cristaux d'hydrate de chlore pourraient alors être mêlés de glace.

Le chlore a pour l'hydrogène une grande affinité.

Ces deux gaz restent sans action l'un sur l'autre quand ils sont mélangés et conservés à l'abri de la lumière et à la température ordinaire: soumis à l'influence de l'électricité, de la chaleur ou de la radiation solaire, ils se combinent immédiatement en faisant entendre une détonation violente. Une lumière artificielle, celle d'une bougie par exemple, peut aussi déterminer la combinaison du chlore et de l'hydrogène M. DRAPER).

Cette combinaison produit de l'acide chlorhydrique, qui résulte de l'union de volumes égaux de chlore et d'hydrogène sans condensation: ainsi 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène donnent 4 volumes d'acide chlorhydrique. 1 gramme d'hydrogène, en se transformant en acide chlorhydrique, dégage 23783 unités de chaleur; lorsque la même quantité d'hydrogène se combine avec l'oxygène pour former de l'eau, elle produit 34462 unités de chaleur (MM. FAVRE et SILBERMANN).

A la lumière diffuse, le chlore et l'hydrogène s'unissent lentement et sans détonation. Mais un mélange de ces deux gaz se conserve indéfiniment dans un lieu obscur.

Tous les rayons lumineux ne déterminent pas l'union du chlore avec l'hydrogène; les rayons violets ont seuls cette propriété; aussi peut-on exposer à la lumière directe un mélange de chlore et d'hydrogène con-

tenu dans des vases de verre coloré en rouge, en jaune ou en vert, sans qu'il y ait combinaison.

Quand le chlore a été exposé à la radiation solaire pendant quelque temps, il possède des affinités chimiques plus énergiques ; il se combine avec l'hydrogène à la température ordinaire et à l'abri de la lumière (M. DRAPER). Il dégage aussi plus de chaleur, lorsqu'il agit sur une dissolution concentrée de potasse (MM. FABRE et SILBERMANN).

Quelques chimistes attribuent ces faits à une modification allotropique du chlore produite par la lumière.

Des expériences récentes ont démontré que le chlore qui avait été pris pour du chlore allotropique, était du chlore imparfaitement desséché, qui, sous l'influence de la lumière, a peu à peu décomposé l'eau. Il s'est formé de l'acide hypochloreux, gaz possédant l'apparence physique du chlore, mais doué de propriétés plus énergiques.

Le chlore agit non-seulement sur l'hydrogène libre, mais encore sur un très-grand nombre de composés hydrogénés. Ainsi, lorsqu'on fait passer du chlore humide dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'eau se décompose et il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène.

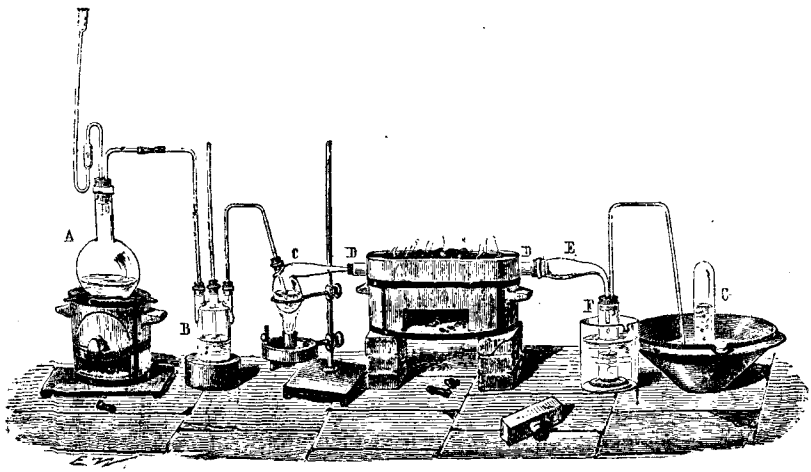


Fig. 232.

On dispose l'expérience de la manière suivante : un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique placé dans le ballon A (*fig.* 232) dégage du chlore qui passe dans le flacon laveur B pour se rendre dans la cornue C, où de l'eau est portée à l'ébullition. Mélangé ainsi à de la vapeur d'eau, le chlore passe dans le tube de porcelaine DD, préalablement rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge. Les produits de cette réaction sortent par l'allonge E ; l'acide chlorhy-

drique se condense dans le vase F placé dans l'eau froide et l'oxygène est recueilli dans l'éprouvette G.

Sous l'influence de la radiation solaire et de la chaleur, le chlore peut donc enlever de l'hydrogène à l'eau pour former de l'acide chlorhydrique. Il agit de la même manière sur certaines matières organiques et s'empare de leur hydrogène. Cette réaction du chlore devient surtout évidente lorsqu'elle s'exerce sur une matière colorante.

Aucune matière colorante de nature organique ne résiste à l'action du chlore ; il détruit la teinture de tournesol, l'indigo, l'encre ordinaire, qui a pour base le tannate de sesquioxyde de fer; quand un papier écrit a été blanchi par l'eau de chlore, les caractères conservent une faible teinte jaunâtre, à peine visible, qui est due à l'oxyde de fer ; ils reparaîtraient en bleu si l'on plongeait le papier dans une dissolution de cyanoferrure de potassium. On peut enlever complétement l'oxyde de fer par des lavages à l'acide chlorhydrique faible. Le chlore n'agit pas sur l'encre de Chine et sur l'encre d'imprimerie qui ont pour base le charbon.

Les propriétés décolorantes du chlore ont été appliquées par Berthollet au blanchiment des toiles de coton et de lin.

Lorsque le chlore agit sur une matière colorante, on peut admettre que l'hydrogène est enlevé ; mais il arrive aussi quelquefois que le chlore détermine l'oxydation des matières soumises à son action. Le chlore décompose alors l'eau pour former de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène se trouvant à l'état naissant se porte sur la matière colorante pour la détruire ou la modifier.

Le chlore pourra donc être employé tantôt comme agent d'oxydation, tantôt comme agent de déshydrogénation.

Un corps hydrogéné, après avoir été soumis à l'action du chlore, retient souvent du chlore au nombre de ses éléments, et l'hydrogène qui s'est combiné avec le chlore pour former de l'acide chlorhydrique se trouve remplacé par une quantité équivalente de chlore. Ce phénomène porte le nom de *substitution* et sera examiné avec détail dans la Chimie organique. (Voy. *Généralités sur les matières organiques.*)

L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique son action sur les miasmes et les matières organiques en décomposition.

L'odeur que répandent certaines substances en putréfaction est due à la présence d'une combinaison d'hydrogène et de soufre, appelée *acide sulfhydrique*, que le chlore décompose. Aussi le chlore est employé avec avantage pour désinfecter les substances qui dégagent de l'acide sulfhydrique. De plus, cet acide étant éminemment délétère, on se sert du chlore pour combattre les asphyxies produites par l'acide sulfhydrique.

Le chlore n'agit pas seulement sur les substances hydrogénées ; il se combine encore avec plusieurs corps simples, tels que le potassium, l'arsenic, l'antimoine, etc., qui s'enflamment lorsqu'on les réduit en

poudre fine et qu'on les projette dans un flacon rempli de chlore.

Un fil de cuivre chauffé à son extrémité, que l'on plonge dans un flacon contenant du chlore gazeux, y brûle complétement en se transformant en chlorure de cuivre (*fig.* 233). Une feuille très-mince de clinquant, pa-

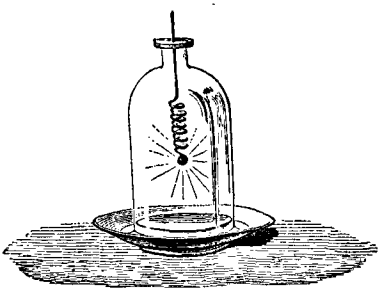


Fig. 233.

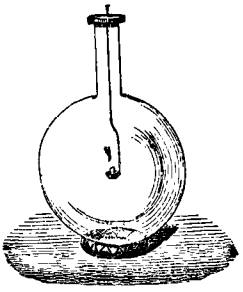


Fig. 234.

reille à celles qu'on emploie pour les fausses dorures, devient incandescente au contact du chlore gazeux.

Un morceau de phosphore placé dans une petite coupelle, et préalablement enflammé, brûle avec une flamme verdâtre quand on l'introduit dans un ballon plein de chlore (*fig.* 234). Un fil de fer chauffé peut aussi brûler dans le chlore.

PRÉPARATION DU CHLORE.

Le chlore se retire de l'acide chlorhydrique ou des chlorures ; nous décrirons d'abord sa préparation au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est formé de 1 équivalent de chlore et de 1 équivalent d'hydrogène : sa formule est HCl.

Tous les corps qui en agissant sur cet acide tendent à s'emparer de l'hydrogène, mettent le chlore en liberté : on emploie ordinairement le peroxyde de manganèse pour préparer le chlore.

En faisant réagir sur 2 équivalents d'acide chlorhydrique 1 équivalent de peroxyde de manganèse, les 2 équivalents d'hydrogène de l'acide se combinent avec les 2 équivalents d'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, et 2 équivalents de chlore se trouvent mis en liberté : 1 seul de ces équivalents se dégage, et l'autre se porte sur le manganèse pour constituer du chlorure de manganèse.

Cette réaction se représente par la formule suivante :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Lorsqu'on se propose de retirer le chlore d'un chlorure, on opère ordinairement sur le chlorure de sodium.

Le chlorure de sodium que l'on soumet à l'action de l'acide sulfurique hydraté, se transforme en sulfate de soude et en acide chlorhydrique :

$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

Si cet acide chlorhydrique est en présence du peroxyde de manganèse, il pourra, comme nous l'avons dit précédemment, dégager du chlore :

$$2HCl + MnO^2 = 2HO + MnCl + Cl.$$

On comprend donc qu'un mélange de sel marin, d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse produise un dégagement de chlore.

On peut également admettre que, dans la réaction précédente, la moitié de l'oxygène du bi-oxyde de manganèse se porte directement sur le sodium :

$$NaCl + 2(SO^3,HO) + MnO^2 = NaO,SO^3 + MnO,SO^3 + Cl + 2HO.$$

Le chlore peut être obtenu à l'état gazeux ou en dissolution.

Pour préparer le chlore gazeux, on emploie l'appareil suivant (*fig.* 235) :

A représente un ballon contenant le mélange qui produit le chlore, le

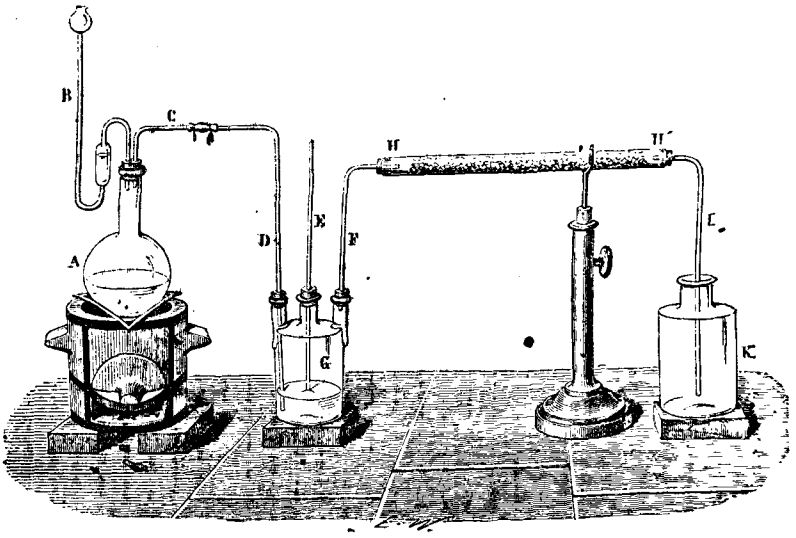


Fig. 235.

col du ballon porte un bouchon percé de deux trous : dans l'un s'engage le tube B par lequel on introduit l'acide qui détermine la réaction ; dans l'autre ouverture du bouchon se trouve un tube CD, courbé deux fois à angle droit, qui communique avec un flacon G à trois tubulures, muni d'un tube de sûreté E. Ce flacon renferme un peu d'eau destinée à retenir l'acide chlorhydrique entraîné. En sortant de ce flacon laveur, le gaz se dessèche dans un tube HH', rempli de fragments de chlorure de calcium, et se rend dans un flacon K, à petite ouverture, par un tube I qui descend jusqu'au fond. Le chlore déplace peu à peu l'air du flacon en raison de sa grande densité. On reconnaît que le flacon est plein de

chlore, lorsque ce gaz sort en abondance par l'ouverture. Si l'on retirait rapidement le flacon, l'air s'y précipiterait et remplirait le vide laissé par le tube; pour éviter cet inconvénient, on descend peu à peu le flacon en retirant successivement les supports, sans interrompre le dégagement de chlore.

On peut encore préparer le chlore gazeux en recevant le gaz sur de l'eau salée, qui en dissout moins que l'eau pure; mais alors le chlore est toujours humide, et il se perd une certaine quantité de gaz qui reste en dissolution dans l'eau.

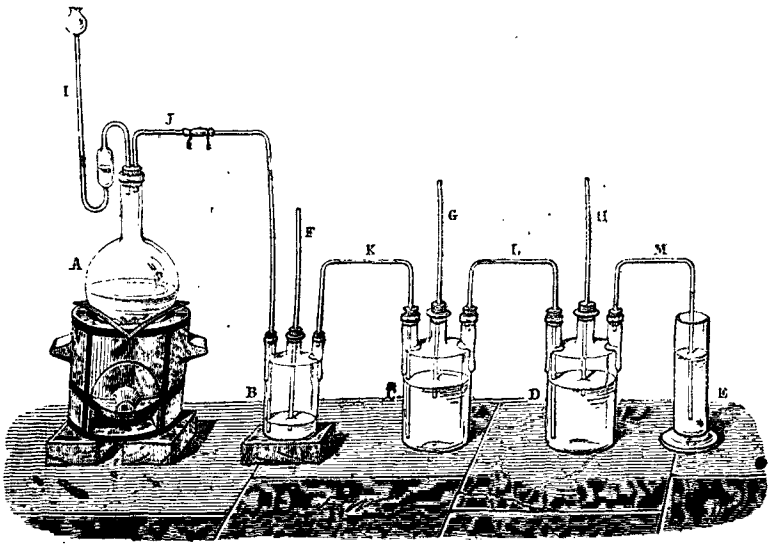


Fig. 236.

Il est impossible de recueillir le chlore sur le mercure, parce qu'il attaque ce métal, même à la température ordinaire.

La dissolution de chlore se prépare dans un appareil nommé *appareil de Woulf* (*fig.* 236).

A représente un ballon dans lequel le chlore se produit; B, C, D sont des flacons contenant de l'eau distillée dans laquelle le chlore doit se dissoudre; l'excès de chlore qui ne reste pas en dissolution dans l'eau est recueilli et absorbé dans une éprouvette E qui contient une dissolution alcaline; les flacons sont munis de tubes de sûreté F, G, H qui doivent empêcher l'absorption et laisser rentrer l'air dans les flacons, s'il se faisait une diminution de pression dans l'intérieur de l'appareil. I est un tube en S qui sert à introduire l'acide chlorhydrique dans le ballon A, où se trouve le peroxyde de manganèse; des tubes recourbés deux fois à angle droit J, K, L, M établissent une communication entre le ballon et les flacons condensateurs.

L'appareil étant monté, comme le représente la figure, on met quelques charbons sous le ballon : le chlore se dégage rapidement, entraînant toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui reste en dissolution dans le premier flacon laveur B; les dissolutions contenues dans les flacons C et D peuvent être considérées comme pures.

L'opération est achevée lorsque le chlore sort en abondance du flacon D.

Dans les fabriques, on prépare le chlore au moyen de l'appareil suivant (*fig.* 237) : II, II, sont des cuves en maçonnerie doublées en plomb

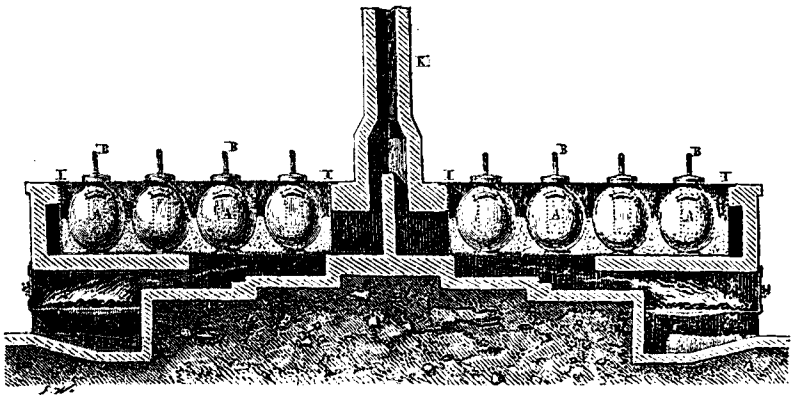


Fig. 237.

et construites sur un foyer. De grandes touries ou bombonnes en terre A,A, de 60 à 80 litres de capacité, sont destinées à contenir l'acide chlorhydrique et à recevoir des cylindres de terre percés de trous en tous sens, dans lesquels on place le peroxyde de manganèse, qu'on emploie en morceaux, et non en poudre. Des tubes en verre B,B,B,B dirigent le gaz dans des vases laveurs d'où il sort par des tubes de plomb pour se

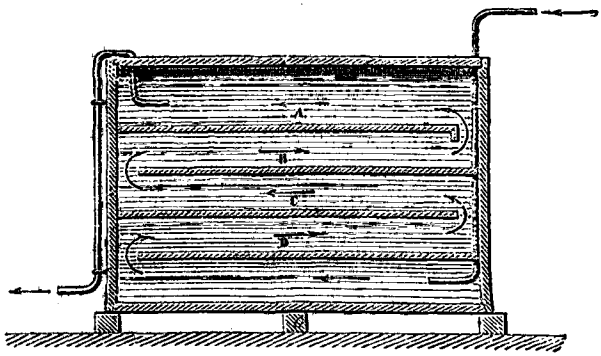


Fig. 238.

rendre, soit dans des cuves de dissolution (*fig.* 238), soit dans une chambre contenant de la chaux, lorsqu'il doit servir à la fabrication du chlorure

de chaux. L'intérieur des cuves, faisant l'office de bain-marie, contient une dissolution neutre de chlorure de manganèse, résidu de la préparation du chlore, qu'on utilise ainsi au lieu de le jeter. K est une cheminée commune aux deux foyers.

On emploie le peroxyde de manganèse en morceaux et non en poudre, et on le place dans des cylindres en terre percés, afin de rendre l'action de l'acide plus facile, plus régulière et plus complète, parce que le chlorure de manganèse, en raison de sa plus grande densité, s'écoule par les trous et descend au fond des touries, au fur et à mesure de sa production. Les cylindres renfermant toujours plus d'oxyde qu'il n'en faut pour chaque opération, on est sûr d'utiliser tout l'acide introduit dans les touries, et chaque fois qu'on remplace dans celles-ci le chlorure de manganèse par de nouvel acide, on lave à grande eau les morceaux de peroxyde non attaqués, afin de les faire servir de nouveau.

Dans le procédé de nos fabriques, dit *procédé de Schéele*, on n'obtient que la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique employé, parce qu'il se forme du protochlorure de manganèse. On peut obtenir tout le chlore de l'acide en ajoutant aux deux matières de l'acide sulfurique et de l'eau. Les proportions les plus convenables des substances que l'on emploie sont les suivantes :

Peroxyde de manganèse	10 parties.
Acide sulfurique à 66°.....	4
Eau.....	4
Acide chlorhydrique.....	15

Sous l'influence de l'acide sulfurique, le peroxyde de manganèse ne perd que la moitié de son oxygène et passe à l'état de protoxyde, qui s'unit à l'acide pour former du sulfate de manganèse soluble. L'oxygène, qui devient libre, s'empare de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et met tout le chlore de cet acide en liberté :

$$MnO^2 + SO^3,HO + HCl = MnO,SO^3 + 2HO + Cl.$$

Ce procédé est plus économique que le précédent, lorsque l'acide chlorhydrique est trop cher. Il a encore un autre avantage : c'est que le mélange est moins sujet à se boursoufler; ensuite, le chlore recueilli est plus sec, parce que la présence de l'acide sulfurique, retardant le point d'ébullition de l'eau, permet au chlore de se dégager avant que le mélange ne bouille.

Les parois du récipient qu'on emploie pour faire la dissolution du chlore doivent être soigneusement recouvertes d'un mastic composé d'un mélange à parties égales de térébenthine, de résine et de cire jaune; car le chlore attaque avec beaucoup de force le bois et la pierre calcaire. En outre, comme le chlore est peu soluble dans l'eau, on dispose le récipient de telle sorte que le gaz est obligé de parcourir un grand espace au sein du liquide avant de se répandre dans l'air; car,

plus le chlore restera de temps dans l'eau, plus la solution sera parfaite.

La figure 238 représente la disposition du récipient imaginé par Wel-

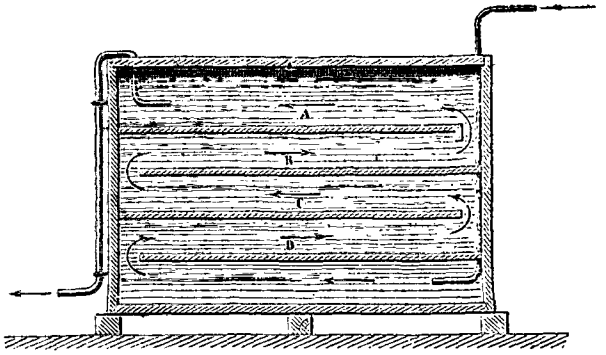


Fig. 238.

ter. Une cuve, en maçonnerie ou en bois mastiqué, est garnie dans son intérieur de larges cuvettes en pierre, renversées comme le montre la figure. Chacune de ces cuvettes, A, B, C, D, est échancrée légèrement sur un de ses côtés, et elles sont superposées de manière que les échancrures soient placées alternativement à droite et à gauche. Le tube qui amène le chlore au fond de la cuve remplie d'eau descend au-dessous de la cuvette inférieure. La portion du gaz qui ne s'est pas dissoute sort par l'échancrure pour se rendre dans la cuvette supérieure, il passe dans la troisième, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il arrive dans l'air.

(M. GIRARDIN.)

Préparation du chlore sans bi-oxyde de manganèse.— M. Tennant neveu a mis en pratique, dans l'usine de M. Tennant, en Écosse, un procédé de production du chlore qui peut être économique dans les fabriques d'acide sulfurique. Ce procédé consiste à traiter, dans des cylindres en fonte doublés en briques dures, un mélange à équivalents égaux de sel marin et d'azotate de soude, que l'on décompose par 2 équivalents d'acide sulfurique hydraté ordinaire.

La décomposition simultanée des deux sels fait dégager les acides chlorhydrique et azotique qui, réagissant l'un sur l'autre, engendrent de l'eau, du chlore et de l'acide hypo-azotique; les vapeurs mélangées sont dirigées dans des récipients disposés comme les appareils condensateurs des gaz et contenant de l'acide sulfurique à 64°.

Les vapeurs hypo-azotiques sont retenues par l'acide sulfurique, qui s'emploie ensuite pour fournir les composés azotiques aux réactions dans les chambres. (Voyez à l'article *Préparation de l'acide sulfurique.*)

Le chlore resté libre après cette opération est conduit dans les appareils condensateurs spéciaux, où il est retenu sous les formes soit de chlore dissous dans l'eau, soit de *chlorure de chaux* (mélange d'hypo-

chlorite de chaux et de chlorure de calcium) pulvérulent ou liquide.

Il pourrait servir de même dans les autres applications du chlore, telles que la fabrication du chlorate de potasse, celle du chlorure double d'aluminium et de sodium, etc. Le résidu dans les cylindres est du sulfate de soude applicable aux usages qui seront indiqués plus loin.

En employant assez d'acide sulfurique pour obtenir un bisulfate de soude, celui-ci forme le résidu liquide que l'on fait écouler aisément dans un four, où il est mélangé avec un équivalent de sel marin. La calcination de ce mélange utilise l'excès d'acide sulfurique et produit simultanément de l'acide chlorhydrique que l'on condense, et du sulfate neutre de soude qui s'emploie dans la fabrication de la soude brute (M. PAYEN).

DOSAGE DU CHLORE.

Voyez l'article *Chlorométrie* dans le volume suivant.

USAGES DU CHLORE.

Le chlore est un des agents le plus fréquemment employés dans les opérations chimiques et les recherches analytiques. Il sert à modifier les corps hydrogénés en leur enlevant de l'hydrogène auquel il se substitue souvent, et détermine en outre des phénomènes d'oxydation.

Le chlore est d'un grand usage dans l'industrie pour la décoloration des toiles, de la pâte à papier, etc. Dans cette application industrielle, on emploie rarement le chlore à l'état de liberté; on le combine avec la chaux, la potasse ou la soude pour former des *chlorures décolorants*.

Le chlore sert aussi pour la fabrication du chlorate de potasse, du cyanoferride de potassium, etc.

Enfin, le chlore est employé comme désinfectant : c'est ainsi qu'on l'applique à la destruction des miasmes; son usage, recommandé dans ce but par Dizé, Hallé et Fourcroy, fut popularisé par Guyton de Morveau qui inventa un petit appareil pour faire les fumigations de chlore et auquel il donna le nom d'*Appareil permanent de désinfection;* il se compose d'un flacon de cristal D dans lequel on met 1 partie de peroxyde de manganèse en poudre fine et 4 à 5 parties d'acide chlorhydrique. Ce flacon est muni d'un bouchon conique C, il est placé dans un étui de buis AAAA dont le couvercle est traversé par une vis B qui vient presser sur le bouchon C. Deux ouvertures F, F, ménagées dans la boîte de buis, laissent dégager le chlore produit dans le flacon D (*fig.* 239).

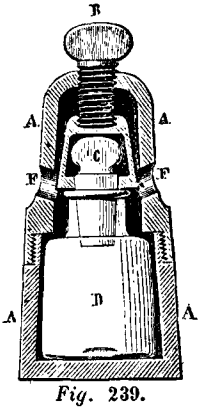


Fig. 239.

Pour faire une fumigation, il suffit de soulever le bouchon en desserrant la vis, la fumigation terminée on redescend le bouchon.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le chlore, en se combinant avec l'oxygène, donne naissance aux composés suivants :

Acide hypochloreux ..... = ClO ;
Acide chloreux ..... = ClO^3;
Acide hypochlorique..... = ClO^4;
Acide chlorique..... = ClO^5 ;
Acide perchlorique..... = ClO^7 ;
Acide chlorochlorique ..... = $2ClO^5,ClO^3$;
Acide chloroperchlorique..... = $2ClO^7,ClO^3$.

ACIDE CHLORIQUE. ClO^5,HO.

Cl.....	443,20.....	46,99.....	2 vol.
O^5.....	500,00.....	53,01.....	5 vol.
	943,20	100,00	

L'acide chlorique a été isolé pour la première fois par Gay-Lussac. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; quand on veut le déshydrater, il se décompose en acide hypochlorique et en oxygène.

PROPRIÉTÉS.

L'acide chlorique hydraté est liquide, d'une consistance huileuse quand il est très-concentré, sans odeur, incolore, fortement acide, soluble dans l'eau en toutes proportions.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une dissolution d'acide chlorique, elle commence par se concentrer, et se décompose ensuite en oxygène et en acide chloreux, ou bien en un mélange d'acide perchlorique, de chlore et d'oxygène :

$$ClO^5 = ClO^3 + O^2;$$
$$2ClO^5 = Cl + O^3 + ClO^7.$$

L'hydrogène à l'état naissant peut décomposer l'acide chlorique. Ainsi le chlorate de potasse est transformé en chlorure, quand on le traite par du zinc et de l'acide sulfurique très-étendu.

(MM. Fordos et Gélis.)

Le chlore et le brôme n'exercent aucune action sur l'acide chlorique, tandis que l'iode sépare le chlore de cet acide, et s'empare de son oxygène pour former de l'acide iodique.

L'acide chlorique dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène. Une dissolution de permanganate de potasse est complétement décolorée même à froid par l'acide chlorique; il se dépose de l'hydrate brun d'oxyde de manganèse.

L'acide sulfureux change l'acide chlorique en acide chlorhydrique en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique :

$$4SO^2 + ClO^5,HO = 4SO^3 + HCl.$$

L'acide chlorhydrique, dans son contact avec l'acide chlorique, produit une espèce d'eau régale, et dégage du chlore ou un mélange d'acide hypochlorique et de chlore :

$$ClO^5 + 5HCl = 5HO + 6Cl;$$
$$ClO^5 + HCl = HO + ClO^4 + Cl.$$

L'acide azotique n'attaque l'acide chlorique que lorsqu'il est à l'état fumant, et le transforme en acide perchlorique.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide chlorique, et donne naissance à du soufre et à du chlore : $ClO^5 + 5HS = 5HO + S^5 + Cl$. Il se forme aussi de l'acide sulfurique dans cette réaction.

L'acide chlorique, ayant peu de stabilité, doit être considéré comme un oxydant énergique : il agit vivement sur tous les corps organiques. Il enflamme l'alcool et brûle le papier, etc. L'acide chlorique rougit d'abord la teinture de tournesol et la détruit ensuite. Les propriétés oxydantes de l'acide chlorique se retrouvent, comme nous le verrons plus tard, dans les combinaisons que cet acide forme avec les bases.

ANALYSE.

L'analyse de l'acide chlorique est fondée sur la propriété que possède le chlorate de potasse de se décomposer par la chaleur en oxygène et en chlorure de potassium KCl, dont la composition est connue.

100 parties de chlorate de potasse laissent un résidu de 60,84 de chlorure de potassium. La différence, c'est-à-dire 39,16, représente donc l'oxygène contenu dans 100 parties de chlorate de potasse. Ces deux nombres sont entre eux dans le rapport de 1 équivalent de chlorure de potassium à 6 équivalents d'oxygène; on voit donc que le chlorate de potasse peut être représenté par la formule KO,ClO^5, et que l'acide chlorique est formé de :

		En centièmes.
Un équivalent de chlore.....	= 443,20.....	46,99
Cinq équivalents d'oxygène.....	= 500,00.....	53,01
Un équivalent d'acide chlorique anhydre....	= 943,20.....	100,00

C'est cette quantité d'acide chlorique (943,20) qui sature 1 équivalent d'une base MO pour former un chlorate neutre.

PRÉPARATION.

L'acide chlorique se prépare ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique :

$$3(KO,ClO^5) + 2SiFl^3,3HFl = 3HO + 2SiFl^3,3KFl + 3ClO^5.$$

On fait d'abord une dissolution chaude et concentrée de chlorate de potasse; on y verse peu à peu l'acide hydrofluosilicique jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité. La liqueur filtrée contient l'acide chlorique mêlé avec l'acide hydrofluosilicique qu'on est obligé d'employer en excès, car l'hydrofluosilicate de potasse étant un précipité gélatineux à peine visible, il est difficile de s'arrêter exactement au point où le chlorate est complétement décomposé.

La liqueur est saturée par de l'eau de baryte qui forme avec l'acide hydrofluosilicique un sel insoluble, et avec l'acide chlorique, au contraire, un sel très-soluble. Le chlorate de baryte est ensuite décomposé par de l'acide sulfurique qu'on ajoute peu à peu, avec précaution, jusqu'à ce que la liqueur ne contienne ni sel de baryte, ni acide sulfurique en excès. Il ne reste plus qu'à concentrer l'acide chlorique à une douce chaleur en arrêtant l'évaporation au moment où la liqueur commence à jaunir.

USAGES.

L'acide chlorique est quelquefois employé pour reconnaître ou doser la potasse; il forme en effet avec cette base un sel très-peu soluble dans l'eau froide.

ACIDE PERCHLORIQUE. ClO^7.

Cl.....	443,20.....	38,77.....	2 vol.
O^7.....	700,00.....	61,23.....	7 vol.
	1143,20.....	100,00	

L'acide perchlorique a été découvert par le comte Frédéric Stadion, et examiné principalement par Sérullas et Gay-Lussac.

PROPRIÉTÉS.

On connaît l'acide perchlorique à l'état anhydre. Il est solide, cristallin, très-soluble dans l'eau, très-acide, inodore; il fond à 45°, et se volatilise à 140°. Il résiste à une température d'un rouge sombre sans se décomposer; mais au rouge vif, les deux éléments qui le composent se séparent. Les acides sulfhydrique, sulfureux, chlorhydrique qui décomposent l'acide chlorique n'exercent aucune action sur l'acide perchlorique. Cet acide étendu d'eau dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène. Il n'enflamme à froid ni l'alcool ni le papier, et ne détruit pas le tournesol. L'acide perchlorique est donc beaucoup plus stable que l'acide chlorique.

ANALYSE.

On détermine la composition de l'acide perchlorique comme celle de

l'acide chlorique, en chauffant le perchlorate de potasse et appréciant les quantités d'oxygène et de chlorure de potassium qui se produisent dans cette décomposition. On trouve ainsi que l'acide perchlorique est formé de :

Chlore.....	443,20.....	38,77
Oxygène.....	700,00.....	61,23
ClO^7.....	= 1143,20.....	100,00

PRÉPARATION.

1° On peut retirer l'acide perchlorique du perchlorate de potasse en suivant un procédé tout à fait semblable à celui qui a été décrit en parlant de l'acide chlorique ; il consiste à décomposer le perchlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, et à former un perchlorate de baryte soluble qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique. Pour enlever l'excès d'acide hydrofluosilicique, on ajoute dans la liqueur de la silice en gelée qui forme du fluorure de silicium qui se volatilise. L'acide perchlorique peut être concentré par la distillation ; il se volatilise d'abord un acide très-faible ; le point d'ébullition s'élève insensiblement, et se fixe bientôt à 200° ; l'acide qui passe est alors très-concentré : sa densité est 1,65.

Quand on le distille avec de l'acide sulfurique concentré, une partie se décompose en chlore et en oxygène, et le reste se sublime à l'état anhydre.

2° L'acide perchlorique peut être préparé en distillant 1 partie de perchlorate de potasse avec 2 parties d'acide sulfurique contenant un dixième de son poids d'eau. La distillation doit être faite à 150° ; il passe ainsi un mélange d'acide perchlorique, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique ; on précipite les acides chlorhydrique et sulfurique au moyen de la baryte et de l'oxyde d'argent. Pour concentrer l'acide perchlorique, on le distille de nouveau sur de l'acide sulfurique qui lui enlève toute son eau. Cette opération donne quelquefois lieu à des détonations et doit être conduite avec prudence.

3° L'acide perchlorique s'obtient aussi en exposant à la lumière solaire un composé de chlore et d'oxygène moins oxygéné que cet acide : l'acide chloreux, par exemple, sous l'influence de la radiation solaire, se transforme en acide hypochloreux et en acide perchlorique :

$$3ClO^3 = 2ClO + ClO^7.$$

USAGES.

L'acide perchlorique est employé avec plus d'avantage que l'acide chlorique pour précipiter les sels de potasse, car le perchlorate de potasse est encore moins soluble dans l'eau froide que le chlorate.

ACIDE CHLOREUX. ClO^3.

Cl	443,20.....	59,63.....	2 vol.
O^3.....	300,00.....	40,37.....	3 vol.
	743,20	100,00	

L'acide chloreux a été découvert et étudié par M. Millon.

PROPRIÉTÉS.

L'acide chloreux est gazeux, d'une fixité remarquable ; il est d'un jaune verdâtre ; son odeur rappelle celle du chlore. Exposé à un froid de — 15°, il ne se liquéfie pas. Il décolore le tournesol et le sulfate d'indigo. Sa densité est égale à 2,646.

Il est soluble dans l'eau qui peut en prendre 5 ou 6 fois son volume à la température ordinaire ; cette dissolution est d'un jaune d'or. Elle décolore le tournesol et l'indigo ; elle n'attaque ni l'or, ni le platine, ni l'antimoine. Elle est décomposée par la pile : de l'acide perchlorique se rend au pôle positif et du chlore se dégage au pôle négatif.

Le pouvoir colorant de l'acide chloreux est très-intense ; quelques bulles de ce gaz suffisent pour communiquer à l'eau une teinte jaune très-sensible.

Cet acide se décompose par la chaleur en donnant de l'acide perchlorique, du chlore et de l'oxygène. Cette décomposition s'opère en général à 57°, elle est accompagnée d'une légère détonation :

$$3ClO^3 = ClO^7 + O^2 + Cl^2.$$

La plupart des métalloïdes sont attaqués très-vivement par l'acide chloreux ; dans ces réactions il se produit souvent des détonations.

L'acide chloreux se combine avec les bases, et forme des sels cristallisés ; son action sur les bases s'exerce d'ailleurs lentement. L'acide chloreux en dissolution agit directement sur certains métaux, tels que le zinc ; d'autres métaux, le plomb, par exemple, ne sont attaqués par l'acide chloreux que quand cet acide commence à se décomposer. L'acide chloreux sec n'attaque pas les métaux, excepté le mercure, qui l'absorbe rapidement à la température ordinaire.

ANALYSE.

On détermine facilement la composition de l'acide chloreux en analysant le chlorite d'argent, qui se transforme en chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique faible.

PRÉPARATION.

L'acide chloreux prend naissance lorsqu'on désoxyde l'acide chlo-

rique. Ainsi le deutoxyde d'azote transforme l'acide chlorique en acide chloreux :

$$3ClO^5 + 2AzO^2 = 3ClO^3 + 2AzO^5.$$

L'acide arsénieux agit de la même manière, et donne de l'acide chloreux pur :

$$ClO^5 + AsO^3 = AsO^5 + ClO^3.$$

Pour déterminer la réaction précédente, on distille un mélange de chlorate de potasse, d'acide arsénieux et d'acide azotique. On prend 15 parties d'acide arsénieux et 20 de chlorate de potasse, qu'on pulvérise finement ensemble. On ajoute ensuite un mélange de 60 parties d'acide azotique d'une densité égale à 1,327 et de 20 parties d'eau. L'acide azotique doit être parfaitement pur; il suffirait d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique pour donner de l'acide hypochlorique avec le chlorate de potasse.

On prépare encore l'acide chloreux en chauffant un mélange de 1 partie d'acide tartrique, 4 parties de chlorate de potasse, 6 d'acide azotique de 1,327 de densité, et 8 d'eau. On mêle l'acide tartrique et le chlorate grossièrement pulvérisés, et l'on verse sur le mélange l'acide azotique étendu. La température ne doit pas dépasser 50°; le gaz est desséché au moyen du chlorure de calcium et recueilli dans des flacons secs.

Dans ce cas l'acide chloreux est mêlé d'acide carbonique; mais quand on recueille dans l'eau ce mélange gazeux, l'acide chloreux seul se dissout.

La préparation de l'acide chloreux doit être faite dans un très-petit ballon que l'on remplit jusqu'au col, afin d'éviter les dangers qui résulteraient de l'explosion d'un volume de gaz un peu considérable.

ACIDE CHLOROCHLORIQUE. $2ClO^5,ClO^3$.

En traitant le chlorate de potasse par l'acide chlorhydrique, et en séparant les produits de cette réaction par la condensation dans des récipients inégalement froids, on obtient un liquide très-volatil qui doit être considéré comme une combinaison d'acide chlorique et d'acide chloreux (M. Millon).

L'*acide chlorochlorique* bout à 32° et détone à 70°.

La formule suivante rend compte de sa production :

$$3(KO,ClO^5) + 5HCl = 3KCl + 5HO + 2ClO^5,ClO^3.$$

En exposant à la lumière solaire un flacon rempli d'acide chloreux bien desséché et plongé dans de l'eau maintenue à + 20°, il se forme un liquide rouge brun qui est l'*acide chloroperchlorique*, $2ClO^5,ClO^3$, et qui se transforme en acide perchlorique par l'action prolongée de la lumière.

Pour déterminer la composition de ce liquide, on en pèse une certaine quantité que l'on sature avec une dissolution étendue de potasse caustique. Le vase où l'on opère doit être entouré d'un mélange réfrigérant. Il se produit ainsi du chlorite et du perchlorate de potasse, qu'on

sépare en ajoutant de l'alcool qui ne dissout que le chlorite. Chacun de ces deux sels est ensuite analysé séparément ; on trouve ainsi que l'acide chloroperchlorique peut être représenté par une combinaison de 1 équivalent d'acide chloreux et de 2 équivalents d'acide perchlorique.

(M. MILLON.)

ACIDE HYPOCHLORIQUE. ClO^4.

Cl.....	443,20.....	52,56.....	2 vol.
O^4.....	400,00.....	47,44.....	4 vol.
	843,20	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Cet acide a été découvert par Davy, en 1814, et nommé successivement *oxyde de chlore, acide chloreux*.

PROPRIÉTÉS.

L'acide hypochlorique est un liquide d'un rouge foncé, qui bout vers 20° et donne alors un gaz d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore : son odeur est désagréable, et rappelle à la fois celle du caramel et celle du chlore ; il a une saveur astringente. Sa densité, à l'état gazeux, est égale à 2,315.

Il détruit le tournesol sans le rougir.

L'eau à la température de 4° peut dissoudre 20 fois son volume d'acide hypochlorique gazeux, et se colore en jaune verdâtre.

L'acide hypochlorique se solidifie en une masse cristalline friable, d'un rouge orangé, quand on le soumet au froid produit par un mélange d'éther et d'acide carbonique solide (M. FARADAY).

Il est peu stable, et se détruit lorsqu'on l'expose à la radiation solaire. Chauffé à 65°, il détone en se transformant en chlore et en oxygène. L'acide hypochlorique liquide détone souvent avec la plus grande violence, même à 20°.

L'électricité agit sur cet acide comme la chaleur.

Le phosphore, le soufre, l'acide chlorhydrique, la potasse, le décomposent, souvent avec détonation.

L'acide hypochlorique ne se combine pas intégralement avec les bases, et donne toujours un mélange de chlorite et de chlorate :

$$2ClO^4 + 2MO = MO,ClO^3 + MO,ClO^5.$$

(M. MILLON.)

L'acide hypochlorique peut donc être considéré comme un acide double, analogue à l'acide hypo-azotique : $2ClO^4 = ClO^5,ClO^3$.

ANALYSE.

Gay-Lussac a fait connaître un procédé d'analyse qui permet de déterminer facilement la composition de l'acide hypochlorique.

Ce procédé consiste à faire communiquer un petit tube de verre A, dans lequel se produit l'acide hypochlorique, avec un tube de verre IH

presque capillaire, sur lequel on a soufflé une série de boules E, F, G (*fig.* 240). Le petit tube de verre A est chauffé par un bain-marie B.

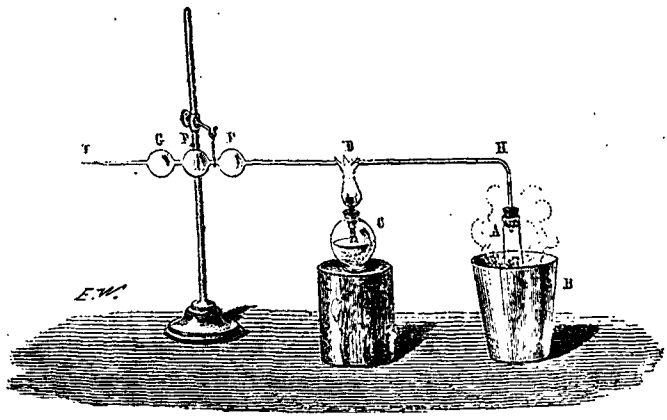


Fig. 240.

On chauffe au moyen d'une lampe à esprit de vin C la partie D du tube capillaire la plus rapprochée du tube où se forme le gaz ; l'acide hypochlorique se décompose rapidement, et bientôt les produits de sa décomposition, c'est-à-dire un mélange de chlore et d'oxygène, se rendent dans les boules.

On détache alors une de ces boules au moyen d'une lime ; on porte rapidement le mélange gazeux qu'elle renferme dans une eau alcaline qui absorbe le chlore et laisse l'oxygène. Ce gaz est mesuré dans un tube gradué. Le volume du chlore est déduit de celui même de la boule dont on a retranché le volume de l'oxygène.

L'expérience peut être répétée autant de fois que l'appareil contient de boules.

On trouve ainsi que le mélange gazeux provenant de la décomposition de l'acide hypochlorique contient 1 volume d'oxygène et un demi-volume de chlore. En ajoutant à la densité de l'oxygène la demi-densité du chlore, on obtient la densité de l'acide hypochlorique :

1,1056 = densité de l'oxygène :
1,2200 = demi-densité de chlore ;

2,3256 = densité calculée de l'acide hypochlorique.

Donc 1 volume d'acide hypochlorique est formé de 1 volume d'oxygène et d'un demi-volume de chlore, et la formule ClO^4 représente 4 volumes d'acide hypochlorique.

Cette formule correspond à la composition suivante :

Chlore.....	52,56
Oxygène.....	47,44
	100,00

PRÉPARATION.

L'acide hypochlorique se prépare toujours en traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique :

$$3(KO,ClO^5) + 3(SO^3,HO) = 3(KO,SO^3) + 3HO + ClO^7 + 2ClO^4.$$

Cette préparation exige de grandes précautions ; elle est accompagnée souvent d'explosions violentes. On verse 100 grammes d'acide sulfurique dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant, et l'on jette dans l'acide 15 à 20 grammes de chlorate de potasse, fondu et pulvérisé, qu'on ajoute par petites portions en remuant avec une baguette de verre (M. MILLON).

Lorsque la liqueur a pris une coloration d'un rouge de sang, on l'introduit dans un ballon dont le col est bien sec, et l'on chauffe au bain-marie à 30°. Le gaz peut alors être dissous dans l'eau ou condensé dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant.

Le plus souvent, on ne prépare qu'une très-petite quantité de gaz hypochlorique ; on introduit quelques grammes de chlorate de potasse dans un tube fermé par un bout, et l'on chauffe ce sel au bain-marie avec plusieurs fois son poids d'acide sulfurique affaibli (*fig.* 241). Le tube doit être à peu près rempli par ce mélange, et le gaz est conduit par un tube de très-petit diamètre dans un flacon plein d'air.

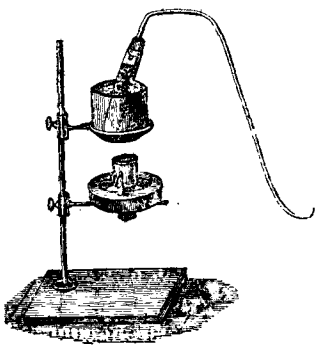


Fig. 241.

Un procédé facile pour préparer l'acide hypochlorique consiste à chauffer au bain-marie à 50°, un mélange intime de chlorate de potasse avec un excès d'acide oxalique cristallisé. Il se manifeste un dégagement régulier d'acide hypochlorique accompagné d'acide carbonique ; les gaz sont reçus dans l'eau et l'on obtient ainsi une dissolution d'acide hypochlorique (MM. CALVERT et DAVIES).

ACIDE HYPOCHLOREUX. ClO.

Cl.....	443,20.....	81,60.....	2 vol.
O.....	100,00.....	18,40.....	1 vol.
	543,20	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

L'acide hypochloreux a été isolé par M. Balard.

PROPRIÉTÉS.

L'acide hypochloreux est un liquide d'un rouge de sang artériel, d'une odeur vive et pénétrante, qui rappelle celle du chlore et de l'iode. Il

entre en ébullition à + 20°, et produit une vapeur jaune rougeâtre dont la densité est exprimée par 2,977. Il est facilement décomposé par la chaleur, souvent avec explosion.

L'eau dissout environ 200 fois son volume de vapeur d'acide hypochloreux ou plus des trois quarts de son poids. Cette dissolution possède une couleur jaune foncé ; quand on la soumet à la distillation, une partie de l'acide se décompose d'abord, mais il passe ensuite dans le récipient de l'acide non altéré.

La dissolution d'acide hypochloreux exerce une action très-vive sur la peau, qu'elle désorganise en la colorant en rouge brun; elle détruit les matières colorantes en agissant sur elles par ses deux éléments, le chlore et l'oxygène. En traitant par un excès d'oxyde de mercure un volume de chlore représenté par 1 litre, il se forme un demi-litre de gaz acide hypochloreux qui a exactement le même pouvoir décolorant que 1 litre de chlore ; et comme la moitié du chlore employé se combine avec le mercure, on est amené aux conséquences suivantes : 1° à volumes égaux, le gaz acide hypochloreux possède un pouvoir décolorant double de celui du chlore ; 2° le chlore et l'oxygène ont, dans l'acide hypochloreux, le même pouvoir décolorant (Gay-Lussac).

L'acide hypochloreux étant formé de 2 volumes de chlore et d'un seul volume d'oxygène, il est évident que l'oxygène à l'état naissant possède à volume égal un pouvoir décolorant double de celui du chlore. Il résulte encore de ce qui précède, qu'une dissolution aqueuse saturée d'acide hypochloreux, et qui en contient 200 fois son volume, agira sur les matières colorantes comme une dissolution qui contiendrait 400 fois ce même volume de chlore.

L'eau chargée d'acide hypochloreux dégage du chlore quand elle est en contact avec l'acide chlorhydrique : $ClO + HCl = HO + 2Cl$. Si l'on refroidit préalablement la dissolution, on remarque une abondante cristallisation d'hydrate de chlore.

L'acide hypochloreux doit être regardé comme un oxydant énergique. Il forme dans les sels de plomb un précipité d'acide plombique (oxyde puce), et il transforme rapidement le sulfure de plomb en sulfate. Cette dernière propriété peut être mise à profit pour blanchir des peintures à la céruse noircies par des émanations sulfureuses.

L'acide hypochloreux possède la propriété curieuse d'oxyder le chlorure de potassium et de le transformer en chlorate de potasse (Gay-Lussac).

L'arsenic, le phosphore, l'antimoine en poudre très-fine, le charbon, le chlorure d'argent, certains gaz, comme l'hydrogène, l'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque, déterminent, à la température ordinaire, la décomposition de l'acide hypochloreux liquide. Cette décomposition est quelquefois accompagnée d'une violente détonation, et les corps qui la provoquent ne sont pas toujours altérés par l'acide hypochloreux (Pelouze).

Cet acide peut donc être comparé à l'eau oxygénée pour la facilité avec laquelle ses éléments se séparent sous l'influence de certains corps

qui n'agissent que par leur présence. Ce genre de décomposition est surtout remarquable lorsqu'on met l'acide hypochloreux en présence du chlorure d'argent.

ANALYSE.

On peut déterminer la composition de l'acide hypochloreux au moyen de l'appareil que Gay-Lussac a employé pour analyser l'acide hypochlorique (*fig.* 242). On trouve ainsi que 1 volume d'acide hypochloreux est

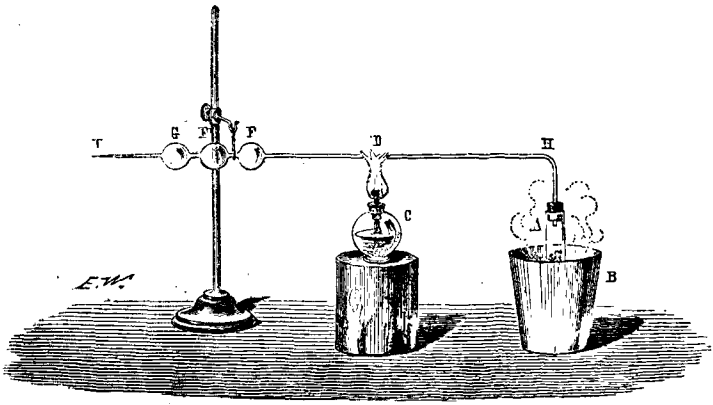


Fig. 242.

[A, tube de verre d'où se dégage l'acide hypochloreux ; IH, tube dans lequel cet acide est décomposé ; E, F, G, boules où sont reçus les produits de sa décomposition ; C, lampe à alcool destinée à chauffer le tube en D ; B, bain-marie.]

formé de 1 volume de chlore et de 1/2 volume d'oxygène. Ce résultat est confirmé par le calcul. En effet, la somme de la densité du chlore et de la demi-densité de l'oxygène donne très-sensiblement la densité de l'acide hypochloreux :

2,4400 = densité du chlore ;
0,5528 = demi-densité de l'oxygène ;

2,9928 = densité calculée de l'acide hypochloreux.

La formule ClO représente donc 2 volumes d'acide hypochloreux. Gay-Lussac s'est assuré que la quantité d'acide hypochloreux qui sature 1 équivalent de base est précisément la quantité qui se trouve représentée par la formule ClO.

M. Balard a fait l'analyse de l'acide hypochloreux par un procédé ingénieux, qui consiste à déterminer la quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut employer pour décomposer un volume connu d'acide hypochloreux.

Il a reconnu que 2 volumes d'acide hypochloreux exigent, pour se décomposer, 4 volumes d'acide chlorhydrique, et qu'il se forme de l'eau et 4 volumes de chlore.

On connaît la composition de l'acide chlorhydrique ; on sait que 4 volumes de cet acide contiennent 2 volumes de chlore et 2 volumes

d'hydrogène ; sur les 4 volumes de chlore résultant de la décomposition de l'acide hypochloreux, 2 ont donc été donnés par l'acide chlorhydrique, et 2 par l'acide hypochloreux.

Les 2 volumes d'hydrogène de l'acide chlorhydrique se sont combinés nécessairement avec 1 volume d'oxygène contenu dans l'acide hypochloreux pour former de l'eau.

On voit que 2 volumes d'acide hypochloreux contiennent 2 volumes de chlore ou 1 équivalent, et 1 volume d'oxygène ou 1 équivalent. Ce mode d'analyse donne donc les mêmes résultats que la méthode précédente.

On a, pour la composition en centièmes de l'acide hypochloreux :

Chlore.....	81,60
Oxygène.....	18,40
	100,00

PRÉPARATION.

On prépare l'acide hypochloreux en introduisant du peroxyde de mercure en suspension dans l'eau dans de grands flacons remplis de chlore. Il se forme du chlorure ou de l'oxychlorure de mercure et de l'acide hypochloreux : $2Cl + HgO = HgCl + ClO$ (M. Balard).

La dissolution d'acide hypochloreux qu'on obtient ainsi est distillée dans le vide à + 15° ; le liquide distillé, traité par un sel très-avide d'eau comme l'azotate de chaux, donne de l'acide hypochloreux gazeux.

Le moyen le plus simple pour préparer l'acide hypochloreux consiste

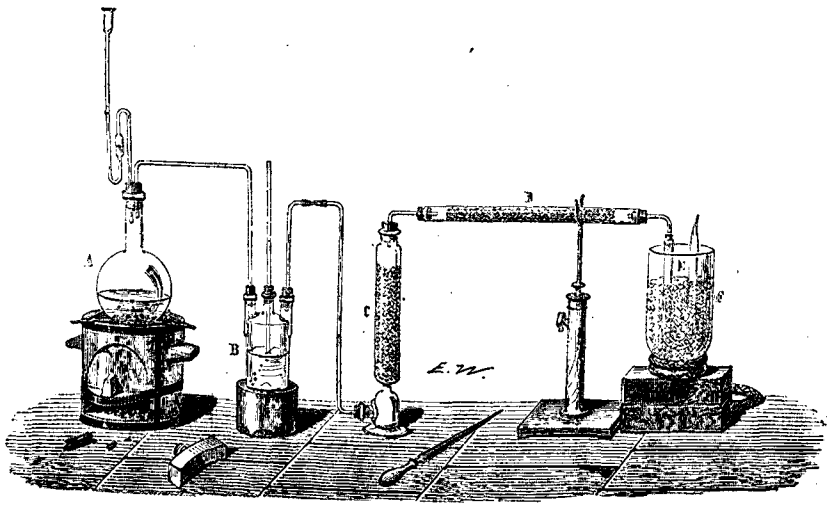


Fig. 243.

à faire passer dans un tube D rempli d'oxyde rouge de mercure un courant de chlore (*fig.* 243), qui, dégagé du ballon A, passe dans le flacon laveur B, et se dessèche dans l'éprouvette C, remplie de chlorure de

calcium fondu. L'oxyde de mercure qu'on doit préférer pour cette préparation est celui qui a été obtenu par précipitation et desséché à 300° environ ; avant de s'en servir, on doit le calciner à une température voisine de celle qui commence à le décomposer.

Dans la réaction du chlore sur l'oxyde de mercure, il se développe assez de chaleur pour décomposer quelquefois l'acide hypochloreux : aussi doit-on maintenir le tube qui contient l'oxyde rouge de mercure à une basse température en l'entourant de glace.

Le gaz acide hypochloreux est reçu dans des flacons remplis d'air, parce qu'il attaque le mercure et qu'il est très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on veut le liquéfier, on le fait arriver dans un tube E ou dans un matras d'essai, placé dans un mélange réfrigérant F (PELOUZE).

Gay-Lussac a proposé de préparer l'acide hypochloreux gazeux en remplissant des flacons de chlore et en y introduisant un excès d'oxyde de mercure.

L'acide hypochloreux se produit aussi dans l'action du chlore sur les dissolutions de certains sels : ainsi le sulfate neutre de soude soumis à l'action d'un courant de chlore se décompose de la manière suivante :

$$(NaO,SO^3)^2 + 2Cl = NaO,2SO^3 + NaCl + ClO.$$

En chauffant légèrement la liqueur, l'acide hypochloreux distille ; le résidu de la distillation étant porté ensuite à l'ébullition, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et le bisulfate de soude se transforme en sulfate neutre (M. WILLIAMSON).

USAGES.

Jusqu'à présent l'acide hypochloreux libre n'a pas été employé, mais on fait un grand usage, dans les arts, des combinaisons de cet acide avec les bases ; elles portent le nom de *chlorures décolorants*.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRACIDES.

On donne le nom d'*hydracides* aux corps acides qui résultent de la combinaison d'un métalloïde avec l'hydrogène.

Les hydracides sont au nombre de sept et se partagent en deux classes. La première est ainsi formée :

Acide chlorhydrique.....	HCl ;
Acide iodhydrique.....	HI ;
Acide bromhydrique.....	HBr ;
Acide fluorhydrique.....	HFl :

Les hydracides de cette première classe ont entre eux une grande

analogie; chacun d'eux est formé de volumes égaux d'hydrogène et d'un radical particulier unis sans condensation; leur équivalent est représenté par 4 volumes.

La seconde classe comprend les composés suivants :

Acide sulfhydrique..... .. HS;
Acide sélénhydrique..... HSe;
Acide tellurhydrique..... HTe.

L'équivalent de ces hydracides est représenté par 2 volumes.

Action des hydracides sur les bases.

Les hydracides présentent tous les caractères généraux des oxacides ; ils rougissent la couleur bleue du tournesol et neutralisent les bases les plus énergiques. Mais, tandis que les oxacides s'unissent intégralement avec les bases pour former des sels, les hydracides éprouvent presque toujours une décomposition lorsqu'on les fait agir sur les oxydes métalliques. Leur hydrogène se combine avec l'oxygène de la base pour former de l'eau, et leur radical produit avec le métal un composé binaire que Berzelius nommait un *sel haloïde*.

EXEMPLE : $HCl + KO = KCl + HO$.

Nous examinerons ici d'une manière générale les principaux phénomènes qui accompagnent la production et la décomposition des sels haloïdes (chlorures, bromures, sulfures, etc.).

Lorsqu'on dirige un courant de gaz acide chlorhydrique sur de la baryte caustique, il s'opère entre ces deux corps une réaction énergique, et il se produit du chlorure de baryum et de l'eau :

$$HCl + BaO = BaCl + HO.$$

On observe une réaction semblable en substituant à l'acide chlorhydrique et à la baryte d'autres hydracides et d'autres oxydes. Ainsi l'acide sulfhydrique et l'oxyde de plomb donnent de l'eau et du sulfure de plomb :

$$HS + PbO = HO + PbS.$$

Lorsqu'on fait réagir un hydracide sur une base anhydre et que l'on voit de l'eau se dégager, il ne peut rester aucun doute sur la constitution du composé qui s'est produit; il est évident que ce composé ne peut être assimilé à un oxysel, puisqu'il ne contient pas les éléments de l'hydracide et ceux de la base, et qu'il est formé par la combinaison du métal avec le radical de l'hydracide.

Mais lorsqu'un hydracide agit sur une base en présence de l'eau, et que le corps résultant de cette combinaison est soluble dans l'eau, on peut se demander s'il se forme dans ce cas de l'eau et un composé binaire, ou bien si l'hydracide se combine intégralement avec la base.

Ainsi, un hydracide dont le radical est représenté par R, ayant pour formule HR, et une base étant représentée par MO, se formera-t-il, dans l'action de ces deux corps l'un sur l'autre, MO, HR, ou MR+HO?

Cette question a été longtemps indécise et n'est pas encore entièrement résolue. Nous adopterons l'opinion de M. Chevreul, qui croit que les deux suppositions sont également vraies, c'est-à-dire qu'un hydracide, l'acide chlorhydrique, par exemple, peut, suivant la nature de la base, former un chlorure ou un chlorhydrate.

Dans un grand nombre de cas, les chlorures paraissent rester, en présence de l'eau, à l'état de chlorure, sans se transformer en chlorhydrates.

Ainsi, lorsqu'on met du sel marin en contact avec la quantité d'eau théorique HO, qui serait suffisante pour transformer le sel marin en chlorhydrate de soude NaO,HCl, une partie du sel se dissout et l'on observe seulement un faible abaissement de température.

Si le sel se fût combiné avec l'eau pour former un chlorhydrate de soude, on eût constaté une élévation de température, comme cela arrive d'ordinaire dans toute combinaison chimique.

L'expérience démontre qu'une dissolution de sel marin soumise à une évaporation spontanée laisse déposer des cristaux anhydres de sel qui sont formés par la combinaison de 1 équivalent de chlore et de 1 équivalent de sodium ; ce sel ne contient par conséquent ni hydrogène ni oxygène.

Les faits précédents semblent donc démontrer que le sel marin NaCl s'est dissous dans l'eau à l'état de chlorure de sodium, sans se transformer en chlorhydrate, et que par l'évaporation, le sel s'est déposé en conservant la composition qu'il avait avant de se dissoudre. Dans la théorie des chlorhydrates, il faudrait supposer que le sel marin s'est transformé à la température ordinaire en chlorhydrate, et qu'*à la même température* ce sel s'est déshydraté au moment de sa cristallisation pour se changer en chlorure, ce qui paraît presque inadmissible.

Le fait suivant nous semble aussi devoir s'interpréter plus facilement dans la théorie des chlorures que dans celle des chlorhydrates.

Si le bichlorure de mercure (HgCl), en se dissolvant dans l'eau, se transformait en chlorhydrate de mercure (HgO,HCl), la dissolution de ce sel devrait, d'après les règles établies par Berthollet, dégager facilement de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique. Mais l'expérience démontre que cette décomposition est difficile et lente ; la lenteur même avec laquelle elle s'accomplit semble démontrer que l'acide chlorhydrique ne préexiste pas dans la dissolution, mais qu'il prend naissance par l'intervention de l'acide sulfurique ; par suite, que le chlorure de mercure se dissout dans l'eau à l'état de chlorure, et qu'il ne se transforme pas en chlorhydrate.

Certains cyanures paraissent aussi se dissoudre dans l'eau sans se transformer en cyanhydrates. Ainsi, le cyanure de mercure en dissolution dans l'eau ne laisse pas précipiter d'oxyde de mercure lorsqu'on le traite par la potasse, ce qui semble indiquer que le cyanure ne s'est pas transformé en cyanhydrate de mercure, puisque, d'après les lois de

Berthollet, la potasse, ajoutée dans une dissolution de ce sel, devrait déterminer la précipitation de l'oxyde de mercure.

On sait que l'acide bromhydrique est ordinairement déplacé par l'acide chlorhydrique de ses combinaisons; cependant, si l'on ajoute de l'acide bromhydrique à une dissolution de chlorure d'or, on voit immédiatement cette dissolution prendre la couleur foncée du bromure d'or; si on la soumet à la distillation, elle laisse dégager de l'eau et de l'acide chlorhydrique, et il reste dans la cornue du bromure d'or. Ce résultat s'explique plus naturellement, en admettant que le chlorure d'or reste à l'état de chlorure dans la dissolution, et qu'il est décomposé par l'acide bromhydrique.

Les sels haloïdes, tels que les chlorures, les iodures, les bromures, les fluorures, les sulfures, semblent donc, dans un grand nombre de cas, se dissoudre intégralement dans l'eau sans éprouver de décomposition.

Mais dans quelques cas aussi les hydracides peuvent se combiner intégralement avec les bases; l'acide chlorhydrique, par exemple, peut former avec les bases des chlorhydrates, et certains chlorures se transforment au contact de l'eau en chlorhydrates. Ainsi, les chlorures de magnésium et d'aluminium, qui développent une température élevée quand on les met en contact avec l'eau, et dont les dissolutions sont décomposées facilement par l'évaporation en produisant de l'acide chlorhydrique, nous paraissent se transformer en chlorhydrates lorsqu'on les dissout dans l'eau.

Nous admettons également avec M. Chevreul que le sesquichlorure de chrôme anhydre, corps de couleur rose, qui devient vert en se dissolvant dans l'eau, se transforme en chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrôme en prenant la teinte verte caractéristique des sels de sesquioxyde de chrôme.

En résumé : Quand un hydracide et une base anhydre agissent l'un sur l'autre, il se forme de l'eau et un composé binaire.

Lorsque la réaction de l'acide et de la base se détermine en présence de l'eau, le plus souvent il semble se produire encore un composé binaire.

Mais il peut arriver aussi que l'hydracide se combine intégralement avec la base; ce cas paraît être le plus rare.

Les propriétés générales des hydracides que nous étudierons dans le cours de cet ouvrage prouvent, du reste, que leurs réactions et leur mode de production s'expliquent avec la même facilité *dans la théorie des chlorures* et *dans celle des chlorhydrates.*

ACIDE CHLORHYDRIQUE. HCl.

H.....	12,50.....	2,74.....	2 vol.
Cl.....	443,20.	97,26.....	2 vol.
	455,70	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

HISTORIQUE.

L'acide chlorhydrique a été nommé pendant longtemps *acide marin, acide muriatique, acide hydrochlorique;* il était connu des alchimistes; Basile Valentin le désigne dans ses écrits en le nommant *esprit de sel.* Il l'obtenait par la calcination d'un mélange de sel marin et de vitriol. Boyle le prépara plus tard en soumettant à une forte chaleur un mélange de limaille de fer, de sel commun et d'eau. Glauber simplifia le mode de préparation de cet acide en traitant, dans un appareil distillatoire, le sel marin par l'huile de vitriol. En 1772, Priestley recueillit le premier sur le mercure, l'acide chlorhydrique à l'état de gaz, et établit son analogie avec l'acide liquide.

PROPRIÉTÉS.

L'acide chlorhydrique est gazeux et incolore; il répand à l'air humide des fumées blanches; son odeur est irritante; il excite la toux lorsqu'il est introduit dans les voies aériennes. Sa densité est 1,2474. Il n'est pas permanent. A + 10°, sous la pression de 18 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore d'une densité de 1,27. Il se liquéfie sous la pression d'une seule atmosphère, lorsqu'on le soumet au froid très-intense que l'on produit en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique un mélange d'acide carbonique solide et d'éther (M. Faraday). L'acide chlorhydrique n'a pu être solidifié.

Ce corps est impropre à la combustion, très-soluble dans l'eau, qui peut, à la température de 0°, en dissoudre environ 480 fois son volume. La dissolution du gaz chlorhydrique se fait avec une telle rapidité, que lorsqu'on met en contact avec l'eau une cloche remplie de ce gaz, la colonne de liquide qui s'introduit brusquement dans la cloche, et vient frapper la partie supérieure, en détermine ordinairement la rupture. La présence de la plus petite quantité d'air retarde beaucoup la rapidité de cette absorption. Une dissolution d'acide chlorhydrique saturée à la température de 0° a pour densité 1,2109 et contient 6 équivalents d'eau. Lorsqu'on abandonne cette dissolution à l'air, elle répand d'épaisses fumées blanches, perd une partie de l'acide qu'elle contient, et se transforme en un hydrate qui a pour formule HCl,12HO.

Cet hydrate a pour densité 1,128 à 14° et entre en ébullition à 106° sous la pression de $0^m,76$. Une dissolution d'acide chlorhydrique soumise à la distillation perd d'abord une grande quantité de gaz; bientôt son

point d'ébullition devient constant et se fixe à 110°. La densité de ce nouvel hydrate est 1,094 et sa formule HCl,16HO.

Il existe donc trois hydrates d'acide chlorhydrique :

HCl,6HO ;
HCl,12HO ;
HCl,16HO. (M. BINEAU.)

La table suivante permet d'évaluer le degré de concentration d'un acide chlorhydrique du commerce d'après sa densité.

Densité.	Acide chlorhydrique pour 100.	Densité.	Acide chlorhydrique pour 100.	Densité.	Acide chlorhydrique pour 100.
1,21	42,43	1,14	28,28	1,07	14,14
1,20	40,80	1,13	26,26	1,06	12,12
1,19	38,38	1,12	24,24	1,05	10,10
1,18	36,36	1,11	22,22	1,04	8,08
1,17	34,34	1,10	20,20	1,03	6,06
1,16	32,32	1,09	18,18	1,02	4,04
1,15	30,30	1,08	16,16	1,01	2,02

Quand on fait passer un mélange d'acide chlorhydrique sec et d'air ou d'oxygène sur des fragments de pierre ponce chauffés au rouge, il se produit de la vapeur d'eau et du chlore: On a essayé récemment en Angleterre d'appliquer cette réaction à la préparation industrielle du chlore.

L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé par l'acide sulfurique anhydre; il se forme ainsi un liquide incolore, fumant à l'air, qui attire promptement l'humidité et dégage de l'acide chlorhydrique; en effet, l'acide sulfurique monohydraté n'absorbe pas le gaz chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique concentré noircit les matières organiques et les détruit rapidement. Il n'agit pas, en général, sur les métalloïdes; plusieurs métaux, tels que le potassium, le fer, l'étain, etc., le décomposent en se combinant avec le chlore et dégagent de l'hydrogène. La grande facilité avec laquelle l'acide chlorhydrique est décomposé à froid par le fer et le zinc le fait quelquefois employer à la préparation de l'hydrogène.

L'acide chlorhydrique est décomposé par l'argent à une température élevée.

L'acide chlorhydrique se combine avec tous les oxydes en produisant de l'eau et des chlorures : $HCl + MO = MCl + HO$, ou quelquefois des chlorhydrates.

Quand on fait arriver du chlore gazeux dans de l'acide chlorhydrique concentré refroidi à zéro, il ne se forme pas de cristaux d'hydrate de chlore, ce qui a fait penser que dans ce cas le chlore se combine avec l'acide chlorhydrique pour former le composé HCl^2. En traitant de l'acide plombique par de l'acide chlorhydrique concentré refroidi au-dessous de zéro, il se forme du chlorure de plomb, et il ne se dégage du chlore que si la température s'élève (M. MILLON).

SYNTHÈSE ET ANALYSE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Si l'on expose à la lumière diffuse un ballon A plein d'hydrogène, et adapté, par son col usé à l'émeri, à un flacon B de même capacité plein de chlore (*fig.* 244), les deux gaz se combinent peu à peu en produisant de l'acide chlorhydrique. En ouvrant l'appareil sous le mercure, on reconnaît que le volume gazeux n'a pas changé, car le mercure ne rentre pas. De plus, le mercure n'est pas attaqué et le gaz produit est complétement absorbé par l'eau, ce qui prouve qu'il ne reste ni chlore, ni hydrogène libre.

Cette première expérience montre que l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, sans condensation.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse suivante, qui est d'une entière exactitude.

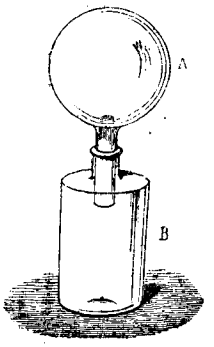


Fig. 244.

Fig. 245.

On introduit dans une cloche courbe (*fig.* 245) 100 volumes de gaz chlorhydrique et l'on y fait passer un petit fragment de potassium, qui souvent s'empare du chlore de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire; on active beaucoup la réaction en chauffant légèrement; le volume diminue de moitié et se trouve ramené à 50 parties; le résidu que l'on obtient est de l'hydrogène parfaitement pur.

100 volumes de gaz chlorhydrique contiennent donc 50 volumes d'hydrogène; ou bien 1 volume d'acide chlorhydrique contient 1/2 volume d'hydrogène.

Si maintenant on retranche de la densité de l'acide chlorhydrique 1,2474, la moitié de la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire 0,0346, le reste 1,2108 représente sensiblement la moitié de la densité du chlore 2,44. Donc 1 volume d'acide chlorhydrique contient 1/2 volume de chlore.

Cet acide renferme, d'après les résultats précédents :

Chlore.....	2,44000.....	97,25
Hydrogène.....	0,06926.....	2,75
	2,50926.....	100,00

Pour déterminer l'équivalent de l'acide chlorhydrique, on s'appuie sur ce fait, que pour neutraliser 1 équivalent de potasse, c'est-à-dire un poids représenté par KO ou 588,93, il faut employer exactement 455,70 d'acide chlorhydrique supposé pur et sec. D'après la composition donnée ci-dessus, cette quantité d'acide se compose de 12,50 d'hydrogène, ou 1 équivalent, et de 443,20 de chlore, ou 1 équivalent; on représentera donc 1 équivalent d'acide chlorhydrique par la formule HCl.

L'hydrogène et le chlore s'unissent à volumes égaux et sans condensation, et d'ailleurs l'équivalent de l'hydrogène correspondant à 2 volumes, l'équivalent du chlore est aussi représenté par 2 volumes; celui de l'acide chlorhydrique correspond à 4 volumes.

On peut déduire cette conséquence de la constitution du chlorhydrate d'ammoniaque, dans lequel 1 équivalent d'ammoniaque (correspondant à 4 volumes) est saturé par 4 volumes d'acide chlorhydrique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique est préparé en décomposant le sel marin (chlorure de sodium) par l'acide sulfurique hydraté; la réaction est représentée par la formule suivante :

$$NaCl + So^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

On introduit dans un petit ballon de verre A quelques grammes de sel marin (*fig.* 246); on y verse de l'acide sulfurique monohydraté et on adapte au ballon un tube de dégagement B. La réaction se détermine d'abord à froid; on l'active ensuite en chauffant avec quelques charbons. Il est nécessaire d'employer dans cette préparation du sel marin fondu et réduit en fragments d'une certaine grosseur. Si l'on faisait réagir de l'acide sulfurique concentré sur du sel marin cristallisé et très-divisé, il se produirait au moment même où l'on verserait l'acide sulfurique une effervescence très-vive, qui ferait monter le mélange jusque dans le tube de dégagement.

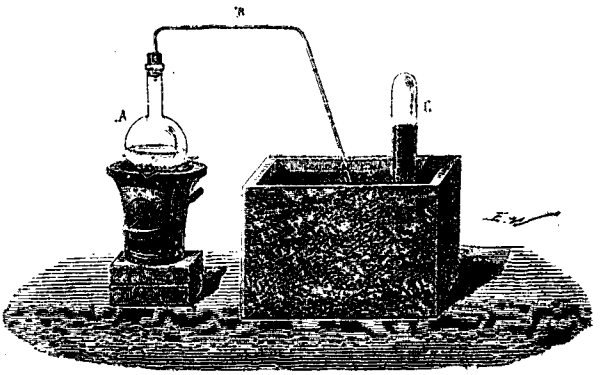


Fig. 246.

L'acide chlorhydrique, étant très-soluble dans l'eau, ne peut être recueilli que sur le mercure, qui n'exerce sur lui aucune action.

Nous indiquerons ici les précautions à prendre pour préparer l'acide chlorhydrique pur.

Au commencement de l'opération, le gaz chlorhydrique se dégage avec l'air contenu dans le ballon ; aussi n'obtient-on d'abord qu'un mélange d'air et d'acide chlorhydrique. Une certaine quantité d'air peut aussi se trouver dans les éprouvettes destinées à recueillir l'acide chlorhydrique. En effet, une éprouvette C que l'on remplit de mercure, quelque soin que l'on prenne pour la purger d'air, contient toujours des bulles d'air imperceptibles qui sont retenues entre le mercure et les parois de l'éprouvette. On évite que le gaz chlorhydrique ne reste mêlé avec l'air atmosphérique en le produisant dans un ballon assez petit pour que l'air puisse en être chassé rapidement. On laisse perdre sans la recueillir une quantité d'acide chlorhydrique assez considérable, et qui peut être évaluée à 10 ou 12 fois le volume du ballon dans lequel l'acide se produit ; le gaz est reçu de temps en temps dans de petites éprouvettes d'essai et mis ensuite en contact avec l'eau. On ne commence à le recueillir définitivement que lorsqu'on reconnaît qu'il se dissout dans l'eau sans laisser de résidu.

Pour enlever l'air qui adhère aux parois des éprouvettes, on y fait passer de l'acide chlorhydrique que l'on perd dans l'atmosphère en renversant les éprouvettes dans la cuve à mercure sans mettre leur ouverture en contact avec l'air. La même éprouvette est soumise plusieurs fois à cette opération. L'acide chlorhydrique étant complétement soluble dans l'eau ordinaire, et l'air y étant insoluble, on peut apprécier facilement la quantité d'air qui se trouve mêlée à l'acide chlorhydrique. Si l'on met, en effet, les éprouvettes pleines de gaz en contact avec une petite quantité d'eau, la partie non dissoute représente la quantité d'air qui se trouve dans le mélange gazeux : en essayant ainsi successivement le gaz chlorhydrique qui sort d'un ballon, on reconnaît qu'il faut recueillir jusqu'à sept ou huit éprouvettes pour que le gaz se dissolve sans laisser de résidu.

Cette expérience est faite ordinairement dans les cours de chimie, afin de démontrer que pour préparer un gaz pur, il est indispensable d'en laisser perdre une grande quantité avant de recueillir définitivement, et de plus qu'il faut *laver* les éprouvettes avec le gaz même que l'on se propose de recueillir.

ACIDE CHLORHYDRIQUE EN DISSOLUTION DANS L'EAU.

L'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau, qui est appelé souvent *acide chlorhydrique liquide*, s'obtient dans les laboratoires au moyen de l'appareil de Woulf, qui sert à la préparation de presque toutes les dissolutions de gaz dans l'eau (*fig.* 247). Cet appareil se compose d'un ballon A, communiquant avec une série de flacons condensateurs B, C, D. Comme la dissolution d'acide chlorhydrique est plus lourde que l'eau, le gaz doit être amené dans chaque flacon par un tube qui plonge très-peu dans l'eau : de cette manière, les diverses couches du liquide se

mêlent constamment. Le liquide du premier flacon n'est jamais pur, il contient toujours des chlorures volatils et de l'acide sulfurique qui ont

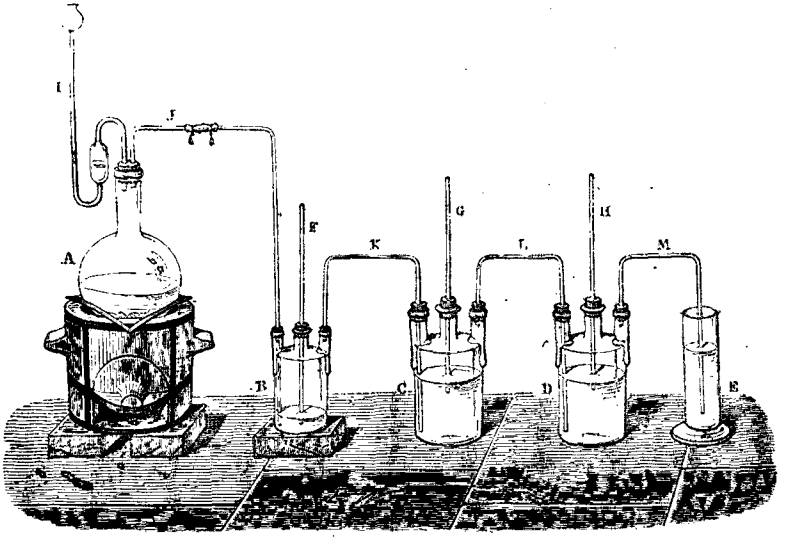


Fig. 247.

été entraînés par le gaz ; mais l'acide chlorhydrique liquide contenu

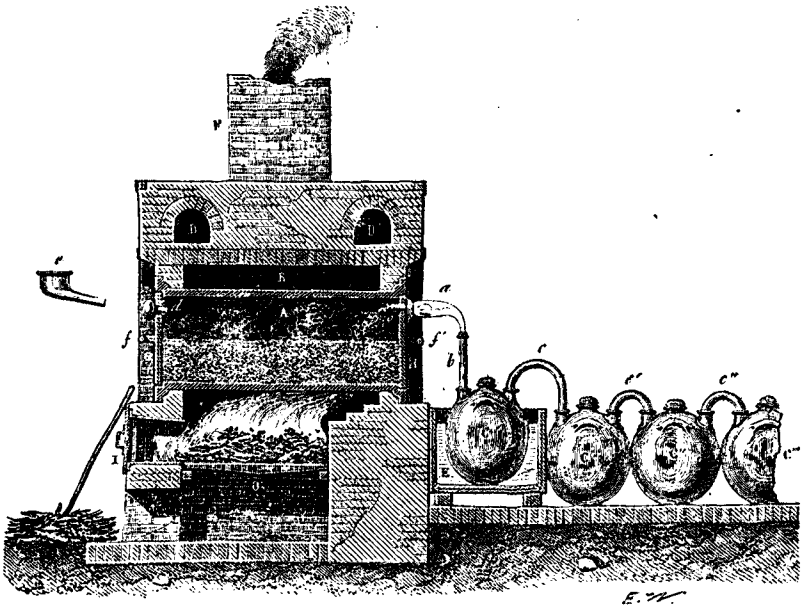


Fig. 248. *Coupe du fourn. par un plan vertical passant par l'axe du cylindre de décomp.*

dans les flacons C et D est ordinairement pur.

Six parties de sel marin sec exigent environ cinq parties d'acide sulfurique pour être décomposées.

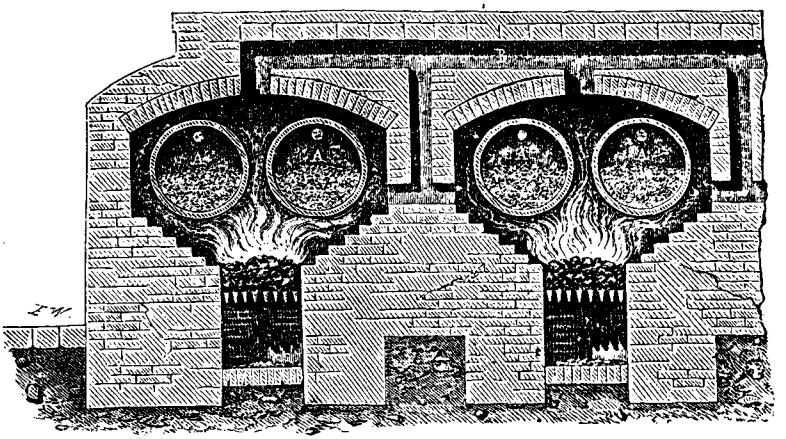


Fig. 249. — *Coupe transversale du fourneau.*

L'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique augmente de volume ; on ne doit donc pas en remplir entièrement les flacons en commençant l'opération.

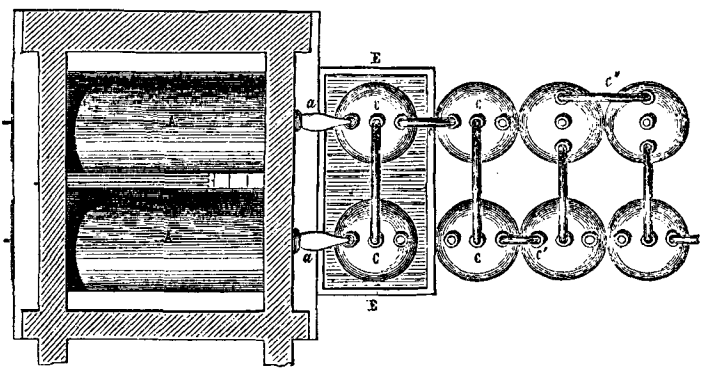


Fig. 250. — *Plan général de l'appareil.*

Dans les arts, l'acide chlorhydrique est obtenu en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique dans des cylindres de fer de $1^m,66$ de long sur $0^m,50$ de diamètre et $0^m,33$ d'épaisseur pouvant contenir 160 kilogrammes de sel marin et 130 kilogrammes d'acide sulfurique (*fig.* 248, 249 et 250). Ces cylindres, disposés par paires dans un fourneau en briques, sont fermés à leurs deux extrémités par des obturateurs en fonte *f*, *f* s'emboîtant dans une retraite circulaire qu'on lute avec de l'argile. Chaque obturateur est muni d'un tube ; celui de devant *d* peut recevoir un entonnoir *e* (*fig.* 248) pour introduire l'acide sulfurique après que le cylindre a reçu sa charge de chlorure de sodium. L'acide chlorhydri-

que formé, se dégage par le tube *o* auquel a été adaptée une allonge en grès *a* ; elle communique au moyen du tube en grès *b* à une série de touries C, C′, C″, C‴, remplies d'eau, des tubes en grès *c*, *c′*, *c″* les relient entre elles ; l'allonge et les tubes doivent être lutés avec le plus grand soin. Pour que la condensation des vapeurs soit complète, on met un très-grand nombre de touries et on place toujours la première C dans un vase E contenant de l'eau froide ; la dernière porte un tube qui se rend dans une cheminée dont le tirage est énergique. Les produits de la combustion se rendent par les canaux D, D dans la cheminée F.

La décomposition du sel marin par l'acide sulfurique ne sera examinée avec détail dans cet ouvrage qu'en traitant de la fabrication de la soude artificielle.

Dans certaines localités où le prix du verre est peu élevé, on prépare l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique dans des cornues de verre recouvertes d'un lut argileux ; ces cornues sont disposées au nombre de quatre dans un même fourneau où la flamme les entoure de tous côtés ; chacune d'elles communique avec un grand ballon à deux tubulures, puis avec une série de touries qui contiennent de l'eau dans laquelle l'acide vient se dissoudre.

Pour retirer l'acide chlorhydrique pur de l'acide chlorhydrique du commerce, on fait arriver lentement de l'acide sulfurique monohydraté dans de l'acide chlorhydrique ordinaire ; l'acide sulfurique se combine avec l'eau et dégage du gaz chlorhydrique qui vient se dissoudre dans une série de flacons de Woulf. On emploie l'appareil suivant (*fig.* 251) :

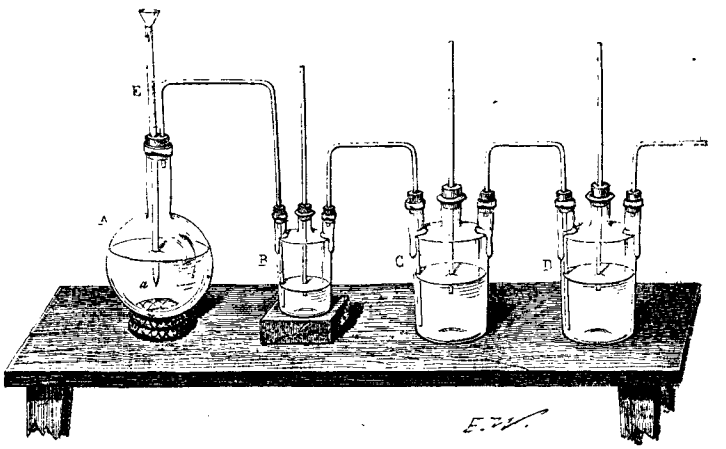


Fig. 251.

A représente un ballon de 2 ou 3 litres, dans lequel on introduit de l'acide chlorhydrique du commerce ; le ballon porte un bouchon percé de deux trous : dans l'un se trouve un tube à dégagement qui amène le gaz dans les flacons B, C, D ; l'autre reçoit un large tube à

entonnoir E, effilé à l'extrémité *a* et plongeant dans l'acide chlorhydrique. Ce tube sert à introduire l'acide sulfurique : la réaction se détermine rapidement à froid, et l'acide sulfurique ne doit être ajouté que très-lentement.

PURIFICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique du commerce (acide muriatique) n'est pas pur; il contient ordinairement tous les sels qui se trouvent dans l'eau commune employée pour la dissolution du gaz chlorhydrique, et en outre de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, du perchlorure de fer, et quelquefois de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique. Sa couleur jaune doit être attribuée au perchlorure de fer ou à des matières organiques.

L'acide sulfureux qui existe en quantité très-notable dans l'acide chlorhydrique du commerce, provient ordinairement de la réaction de l'acide sulfurique sur les matières goudronneuses et sur le charbon qu'on doit mêler, d'après les règlements administratifs, au sel marin destiné à la fabrication de la soude, afin que ce sel, qui n'a pas acquitté les droits, ne puisse être livré à la consommation.

L'acide sulfureux peut provenir aussi du bisulfate de soude qui se forme dans la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin. Ce bisulfate en se décomposant par la chaleur produit du sulfate neutre de soude, de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'acide sulfurique anhydre.

Il est facile de constater la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce en versant un excès de chlorure de baryum dans une petite quantité de cet acide étendu d'eau distillée; le chlorure de baryum précipite d'abord à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique qui existe dans l'acide chlorhydrique; ce précipité est séparé de la liqueur par une filtration. On verse dans le liquide filtré de l'acide azotique et l'on porte la liqueur à l'ébullition : l'acide sulfureux s'oxyde aux dépens de l'acide azotique, et se change en acide sulfurique. Le sel de baryte que contient la liqueur forme un précipité blanc de sulfate de baryte dont le poids permet d'apprécier la quantité d'acide sulfureux que contenait l'acide chlorhydrique.

La présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce se reconnaît au moyen du caméléon minéral (manganate de potasse). Quand l'acide chlorhydrique contient de l'acide sulfureux, en l'étendant d'eau et en y versant quelques gouttes de caméléon, on voit la teinte verte de ce corps disparaître aussitôt : si l'acide chlorhydrique ne contient pas d'acide sulfureux, le caméléon prend une teinte rouge qui persiste pendant un certain temps.

Pour enlever l'acide sulfureux tenu en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on emploie le chlore qui transforme rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique, comme l'indique l'équation suivante :

$$SO^2 + HO + Cl = HCl + SO^3.$$

On sépare ensuite l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique par une distillation ménagée. Le premier acide passe à la distillation, tandis que l'acide sulfurique reste dans la cornue.

Gay-Lussac a proposé, au lieu d'introduire directement le chlore dans l'acide chlorhydrique, d'agiter cet acide avec une petite quantité de bioxyde de manganèse en poudre très-fine. Il se forme, par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, du chlore qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. Pour reconnaître le moment où le chlore est en excès, on essaie de temps en temps l'acide en le mettant en contact avec une dissolution sulfurique d'indigo. La disparition de la couleur bleue indique que le chlore est en excès et que l'acide sulfureux se trouve transformé complétement en acide sulfurique. On enlève la petite quantité de chlore qui reste dans l'acide chlorhydrique en chauffant légèrement cet acide ; le chlore se dégage aussitôt et se trouve dans les premières parties distillées que l'on doit mettre de côté tant qu'elles décolorent l'indigo. Le récipient destiné à recevoir l'acide chlorhydrique doit contenir une certaine quantité d'eau ; on sait, en effet, que cet acide se décompose par la distillation en acide chlorhydrique gazeux qui se dégage d'abord, et en acide plus aqueux qui ne distille qu'en second lieu ; l'eau que l'on ajoute est donc destinée à absorber le gaz chlorhydrique. En distillant avec lenteur l'acide chlorhydrique, le perchlorure de fer reste dans la cornue et ne se trouve pas entraîné par les vapeurs acides.

L'acide chlorhydrique ainsi préparé ne contient pas d'acide sulfurique, d'acide sulfureux, ni de chlorure de fer, mais il peut retenir encore de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique lorsqu'on l'a préparé en décomposant le sel marin par de l'acide sulfurique fabriqué avec des pyrites arsénifères. On le débarrasse des acides arsénieux ou arsénique en le distillant avec quelques millièmes de sulfure de baryum. Il se forme du sulfure d'arsenic qui reste dans le vase distillatoire. L'addition du sulfure de baryum peut être faite immédiatement après celle du bioxyde de manganèse.

ÉTAT NATUREL.

L'acide chlorhydrique se dégage à l'état de liberté des volcans en éruption. Il existe aussi dans les eaux de quelques rivières de l'Amérique méridionale qui prennent leurs sources dans des terrains volcaniques ; ces eaux contiennent 1 à 2 dix-millièmes d'acide chlorhydrique.

DOSAGE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique est généralement dosé à l'état de chlorure d'argent. On verse dans la solution acide un excès d'azotate d'argent auquel on ajoute un peu d'acide azotique pur en agitant avec force pour réunir en une seule masse le précipité de chlorure d'argent qui s'est

formé, puis on le lave et on le dessèche pour le peser ensuite. Il est facile de déduire du poids du chlorure d'argent celui de l'acide chlorhydrique qui était contenu dans la liqueur, l'équivalent du chlorure d'argent AgCl étant 1793,20 et celui de l'acide chlorhydrique HCl étant 455,70. (Ag. = 1350,00).

Le poids du précipité multiplié par 0,2541 donne celui de l'acide chlorhydrique et par 0,2471 celui du chlore correspondant.

On peut aussi doser très-exactement l'acide chlorhydrique au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent. Pour saisir facilement la fin de l'opération, on ajoute à la solution d'acide chlorhydrique un peu de phosphate de soude qui ne donne, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune persistant par l'agitation, que lorsque tout le chlore est éliminé. Au phosphate de soude, on substitue avantageusement le chromate de potasse, car le chromate d'argent étant coloré en rouge très-foncé, permet de saisir encore plus facilement l'instant où le chlore est entièrement précipité.

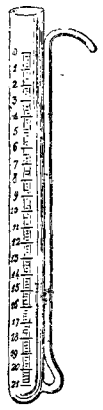


Fig. 252.

La liqueur titrée dont on fait usage contient, par centimètre cube, 30 milligr., 46 d'argent, quantité qui représente 10 milligr. de chlore.

On verse dans la liqueur à analyser, au moyen d'une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes (*fig.* 252), la solution d'azotate d'argent, jusqu'à ce que le précipité se maintienne coloré par l'agitation. Le volume de liqueur d'argent consommé fait connaître immédiatement la quantité d'acide chlorhydrique précipité à l'état de chlorure d'argent, puisque chaque dixième de centimètre cube de la liqueur titrée correspond à 1 milligramme de chlore. (M. Levol.)

USAGES.

Les usages de l'acide chlorhydrique sont nombreux et importants. Cet acide employé comme réactif sert à reconnaître les sels d'argent, de protoxyde de mercure, de plomb, à décomposer les carbonates, les sulfures, à reconnaître et à doser l'ammoniaque, etc.

Il sert dans les arts pour la préparation du chlore, des chlorures décolorants, pour l'extraction de la gélatine des os, la fabrication du chlorhydrate d'ammoniaque, des chlorures d'étain, d'antimoine, etc. On l'emploie seul ou mêlé à l'acide azotique pour dissoudre un grand nombre de métaux ou d'alliages et préparer ainsi des chlorures métalliques.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'AZOTE.

CHLORURE D'AZOTE. $AzCl^3$

Az.....	175,00.....	11,63.....	2 vol.
Cl^3	1329,60.....	88,37.....	6 vol.
	1504,60	100,00	

Ce corps a été découvert en 1812, par Dulong.

PROPRIÉTÉS.

Le chlorure d'azote est liquide, oléagineux, d'une couleur jaunâtre et d'une odeur piquante. Sa densité est égale à 1,653. Soumis à un froid considérable, il ne se solidifie pas ; on peut le distiller à la température de 71°, sans qu'il s'altère ; vers 93° il entre en ébullition d'une manière très-vive et semble produire une effervescence ; entre 96 et 100° il détone violemment et brise les vases qui le contiennent ; cette explosion est ordinairement accompagnée d'une production de lumière.

La facilité avec laquelle le chlorure d'azote détone rend ce corps un des plus dangereux que l'on connaisse ; aussi ne doit-on le préparer qu'en prenant les plus grandes précautions. Dulong et plusieurs autres chimistes ont été blessés en étudiant les propriétés du chlorure d'azote.

Pour démontrer la force explosive du chlorure d'azote, on en verse une goutte sur un morceau de papier, que l'on chauffe légèrement ; il se produit aussitôt une explosion aussi forte que celle d'un coup de fusil.

Le chlorure d'azote peut être mêlé aux corps suivants sans détoner : les dissolutions étendues de potasse, de soude, d'ammoniaque, le soufre, le charbon, le sulfure de carbone, le zinc, l'étain, le cuivre, le mercure, certains sulfures métalliques, les acides concentrés, l'azotate d'argent, le sel marin, l'alcool, l'éther, le camphre, le sucre, la gomme, l'amidon, l'indigo, les résines, la cire, le blanc de baleine, le beurre, la graisse.

Il fait explosion avec les corps suivants :

Le phosphore, le phosphure de chaux, l'hydrogène phosphoré, le sélénium, l'arsenic, le deutoxyde d'azote, la potasse caustique, l'ammoniaque concentrée, la plupart des huiles, l'essence de térébenthine, le caoutchouc, les stéarates à base d'oxyde de mercure, d'argent et de cuivre.

Le chlorure d'azote abandonné au contact de l'eau dans un flacon bouché se décompose lentement en formant de l'acide chlorhydrique et divers composés oxygénés de l'azote.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose en produisant du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlore qui se dégage. L'ammoniaque liquide étendue d'eau le décompose aussi ; il se forme de l'acide chlorhydrique qui s'unit à l'ammoniaque en excès et il se dégage de l'azote.

Le sulfure de carbone dissout avec facilité le chlorure d'azote ; ce corps se décompose lentement lorsqu'on fait brûler cette dissolution.

Le chlorure d'azote décompose l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène arsénié, en donnant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre ou d'arsenic.

Il forme un précipité de chlorure d'argent dans la dissolution d'azotate d'argent.

L'alcool et l'éther paraissent former avec lui des combinaisons non explosives et insolubles dans l'alcool. Le camphre se combine avec le chlorure d'azote ; l'alcool détruit cette combinaison en dissolvant le camphre.

Certains liquides avec lesquels le chlorure d'azote fait explosion perdent cette propriété quand on les soumet préalablement à l'action d'un courant de chlore.

PRÉPARATION.

Le chlorure d'azote peut se produire dans l'action du chlore sur un sel ammoniacal quelconque ; on le prépare en faisant agir le chlore sur le sel ammoniac :

$$AzH^3,HCl + Cl^6 = 4HCl + AzCl^3.$$

Pour préparer ce corps sans danger, on introduit une dissolution saturée de sel marin dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans une capsule contenant du mercure ; on verse avec précaution la dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, de manière qu'elle se tienne au-dessus du sel marin, et l'on y fait arriver lentement du chlore. Il se forme bientôt des gouttes huileuses de chlorure d'azote qui tombent au fond de l'entonnoir et qui se trouvent entourées par la dissolution de sel marin ; elles sont ainsi préservées du contact du chlorhydrate d'ammoniaque qui les décomposerait. Pour retirer le chlorure d'azote, on enlève l'entonnoir, en fermant son extrémité avec le doigt; on fait tomber le chlorure d'azote dans un vase de verre assez mince, pour que les éclats soient sans danger pour l'opérateur, en cas d'explosion.

La propriété que possède le chlorhydrate d'ammoniaque de donner du chlorure d'azote, lorsqu'il est soumis à l'action d'un courant électrique, permet de produire facilement le chlorure d'azote dans un cours et de le décomposer ensuite sans danger pour l'opérateur. L'expérience est disposée de la manière suivante : on verse dans un verre à expériences une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, sur laquelle est étendue une couche d'essence de térébenthine; deux fils de platine en communication avec une pile de Bunsen de 10 éléments plongent dans la dissolution de sel ammoniac; à mesure qu'elles se forment, les gouttes de chlorure d'azote se décomposent en traversant l'essence de térébenthine et viennent détoner à sa surface.

BROME

ÉQUIVALENT : Br = 1000,00.

HISTORIQUE.

Le brôme a été découvert en 1826 par M. Balard, qui l'a extrait des eaux-mères des marais salants et en a fait connaître les principales propriétés.

PROPRIÉTÉS.

Le brôme est un liquide d'un rouge brun, très-vénéneux, d'une saveur répugnante, d'une odeur irritante particulière. Son nom dérive du mot grec βρῶμος, fétidité.

Il agit énergiquement sur les matières colorantes et les détruit en les colorant en jaune. Il attaque vivement les organes respiratoires.

La densité du brôme est égale à 2,966.

Il se solidifie, à — 22°, en une masse feuilletée, dure et cassante, d'un gris de plomb foncé, d'un éclat demi-métallique. Il reste longtemps dans cet état, même à — 12°.

Le brôme se volatilise aisément : quelques gouttes de brôme jetées dans un ballon plein d'air le remplissent aussitôt de vapeurs d'un jaune orangé. Le brôme entre en ébullition à 63° (M. I. PIERRE); la densité de sa vapeur est 5,3933. Une bougie brûle dans cette vapeur avec une teinte verte et s'y éteint promptement.

Le brôme est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool ; l'éther le dissout en toutes proportions. Le brôme maintenu au contact de l'eau à 0° forme un hydrate solide et cristallisable qui n'est détruit que par une température de 15 à 20 degrés.

Le brôme possède quelques propriétés qui le rapprochent du chlore; il a, comme lui, beaucoup d'affinité pour l'hydrogène ; il détruit les matières colorantes; mais ses affinités sont beaucoup moins énergiques que celles du chlore, qui le déplace toujours de ses combinaisons.

Le brôme s'unit directement à un grand nombre de métaux.

Sous l'influence d'une température rouge, le brôme décompose la vapeur d'eau, comme le chlore, en produisant de l'acide brombydrique et de l'oxygène.

Le brôme colore l'amidon en rouge orangé, cette réaction peut servir à distinguer le brôme du chlore qui est sans action sur l'amidon. Le chloroforme agité avec une dissolution aqueuse de brôme se colore en rouge plus ou moins foncé suivant la quantité de brôme que contenait la dissolution; par le repos le chloroforme chargé de brôme se dépose

au fond du vase au-dessous de l'eau qui a été décolorée. Si l'on agite ce chloroforme avec une dissolution de potasse, il est complétement décoloré ; mais il reprend sa couleur si l'on sature l'alcali par un acide étendu.

Le sulfure de carbone se comporte avec les dissolutions de brôme comme le chloroforme, seulement lorsque la couleur rouge du brôme disparaît par l'action d'un alcali, un acide ne la fait pas reparaître.

ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION.

Le brôme existe à l'état de bromure de magnésium dans l'eau de la mer ; on l'a trouvé dans la plupart des salines d'Allemagne.

Le bromure d'argent natif est assez répandu au Mexique, et surtout au Chili. Il accompagne d'ordinaire le chlorure d'argent. On le rencontre aussi en petite quantité dans la mine de Huelgoat (M. Berthier).

On retire depuis quelques années des quantités considérables de brôme des eaux-mères des soudes de varech. On l'extrait aussi de quelques sources salées.

Pour préparer le brôme, on traite par un courant de chlore les eaux-mères des soudes de varech, dans lesquelles le brôme se trouve à l'état de bromure ; ces eaux prennent une coloration jaune produite par le brôme mis en liberté ; on les agite avec de l'éther qui dissout le brôme en se colorant en jaune. Cette dissolution est traitée par de la potasse, qui forme, avec le brôme, du bromure de potassium et du bromate de potasse qu'on transforme, par la calcination, en bromure de potassium. On soumet le bromure de potassium ainsi obtenu à l'action d'un mélange

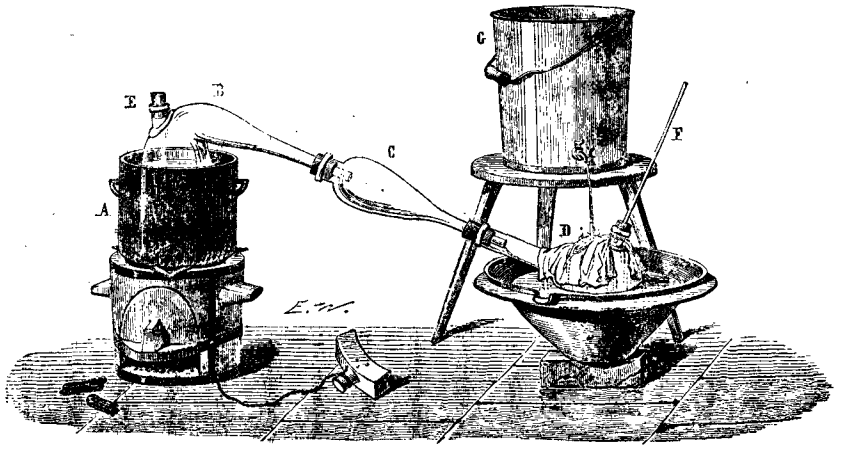


Fig. 253.

d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse que l'on introduit, par la tubulure E, dans une cornue en verre B, chauffée dans un bain de sable A (*fig.* 253) et à laquelle sont adaptés une allonge C et un réci-

pient D muni d'un tube de sûreté F et refroidi par un courant d'eau froide qui s'écoule du réservoir G ; il se forme des sulfates de manganèse et de potasse, et le brôme se dégage :

$$2\,(SO^3,HO) + KBr + MnO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + Br.$$

Le principe de la production du brôme est donc le même que celui de la préparation du chlore.

On peut extraire le brôme des eaux-mères dont on a retiré l'iode par le procédé dont nous parlerons plus loin. On traite d'abord ces eaux par de la chaux éteinte, pour changer en bromure de calcium le bromure de magnésium qui s'y trouve, et qui serait décomposé par l'ébullition ; on isole ensuite le brôme en distillant les liqueurs convenablement évaporées avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique (M. Desfosses).

Le brôme ainsi préparé contient du chlore ; pour le purifier, on le transforme en un mélange de bromure et de chlorure de baryum, en le saturant par l'hydrate de baryte, et calcinant ensuite au rouge, pour transformer en bromure le bromate de baryte qui s'est formé. On traite le résidu par l'alcool, qui ne dissout que le bromure. Ce dernier donne du brôme pur quand on le distille avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse.

DOSAGE DU BROME.

On applique au dosage du brôme les mêmes procédés que ceux que l'on emploie pour doser le chlore, car ces deux corps présentent la plus grande analogie dans toutes leurs combinaisons.

USAGES.

On a proposé le brôme pour le traitement des affections pseudo-membraneuses des organes de la respiration (angine couenneuse, croup, etc.) à la dose de 5 à 50 centigrammes par 150 grammes d'eau par jour (Ozanam). Il paraît jouir de la propriété d'annihiler l'action toxique du *curare* (M. Alvaro Reynoso).

Il est employé dans les laboratoires, surtout dans les recherches de chimie organique.

On s'en sert aussi pour les préparations photographiques.

COMBINAISONS DU BROME AVEC L'OXYGÈNE.

ACIDE BROMIQUE. BrO^5.

Br.....	1000,00.....	66,66
O^5.....	500,00.....	33,34
	1500,00	100,00

PROPRIÉTÉS.

L'acide bromique présente une certaine analogie avec l'acide chlorique ; il n'est pas connu à l'état anhydre. Sa dissolution est faiblement acide ; elle rougit d'abord le tournesol et le décolore ensuite ; soumise à l'action de la chaleur, elle dégage du brôme et de l'oxygène ; les acides sulfureux, phosphoreux et tous les hydracides en opèrent la décomposition.

L'acide sulfurique détruit l'acide bromique en s'emparant de son eau ; il se dégage de l'oxygène et du brôme.

L'alcool et l'éther exercent une action très-vive sur l'acide bromique ; il se forme de l'acide acétique, de l'éther acétique, et du brôme se dégage.

ANALYSE.

On analyse l'acide bromique en décomposant le bromate de potasse par la chaleur, et en déterminant la quantité d'oxygène qui se dégage et le poids du bromure de potassium qui se forme.

On trouve ainsi que l'acide bromique est composé de

1000,00 = 1 équivalent de brôme ;
500,00 = 5 équivalents d'oxygène ;
1500,00 = 1 équivalent d'acide bromique.

C'est cette quantité qui sature 1 équivalent de base.

PRÉPARATION.

L'acide bromique prend naissance dans les circonstances suivantes

1° Dans l'action du brôme sur la potasse :

$$6Br + 6KO = KO,BrO^5 + 5KBr ;$$

2° Dans la décomposition du chlorure de brôme par l'eau :

$$BrCl^5 + 5HO = 5HCl + BrO^5.$$

Pour purifier cet acide, on forme un bromate de baryte cristallisé que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

La réaction s'opère difficilement ; il est nécessaire de chauffer un peu. La dissolution d'acide bromique est ensuite concentrée dans le vide.

ACIDE HYPOBROMEUX BrO.

Br	1000,00		90,91
O	100,00		9,09
	1100,00		100,00

M. Balard a fait entrevoir l'existence d'un composé de brôme et d'oxygène BrO, correspondant à l'acide hypochloreux. L'acide hypobromeux se produirait dans des circonstances analogues à celles qui déterminent la formation de l'acide hypochloreux, c'est-à-dire dans la réaction du brôme sur la potasse étendue et en excès.

Il a été impossible, jusqu'à présent, de produire un acide plus oxygéné que l'acide bromique. La série d'oxydation du brôme n'est donc pas, à beaucoup près, aussi complète que celle du chlore.

COMBINAISON DU BROME AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE BROMHYDRIQUE. HBr.

H	12,50	1,24	2 vol.
Br	1000,00	98,76	2 vol.
	1012,50	100,00 Éq. en vol.	4 vol

PROPRIÉTÉS.

L'acide bromhydrique est un gaz incolore ; sa densité est 2,731 ; son odeur est piquante, comme celle de l'acide chlorhydrique. Il présente la plupart des propriétés chimiques de cet acide. Il est aussi soluble dans l'eau que l'acide chlorhydrique ; sa dissolution aqueuse a pour densité 1,3. On peut liquéfier et même solidifier l'acide bromhydrique en le soumettant à un froid considérable. (M. FARADAY.)

L'acide bromhydrique est indécomposable par la chaleur.

Si l'on fait arriver une bulle de chlore dans de l'acide bromhydrique gazeux ou en dissolution dans l'eau, on le voit se décomposer immédiatement en abandonnant du brôme, bien reconnaissable à sa couleur orangée ; il se forme en même temps de l'acide chlorhydrique. Cette expérience démontre que l'hydrogène a plus d'affinité pour le chlore que pour le brôme.

Le brôme décompose l'acide iodhydrique, l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré, en formant de l'acide bromhydrique. Cet acide se produit aussi quand on fait passer dans un tube chauffé au rouge vif de la vapeur de brôme et de la vapeur d'eau.

Tous les peroxydes chauffés avec de l'acide bromhydrique dégagent de la vapeur de brôme.

On verra plus loin que l'acide iodhydrique gazeux est rapidement décomposé par le mercure en iodure de mercure et en hydrogène; on a constaté la même propriété dans le gaz acide bromhydrique, seulement la décomposition de ce gaz n'est pas immédiate comme celle du gaz iodhydrique. (M. BERTHELOT.)

En abandonnant pendant un an du gaz acide bromhydrique dans des flacons contenant un peu de mercure, on trouve qu'au bout de ce temps il s'est formé du bromure de mercure. Si l'on ouvre les flacons sur le mercure, ce liquide les remplit à moitié; l'autre moitié des flacons renferme de l'hydrogène pur.

Ainsi 2 volumes d'acide bromhydrique se réduisent en 1 volume d'hydrogène, ce qu'on représente par l'équation suivante :

$$HBr + Hg^2 = Hg^2Br + H.$$

La réaction s'opère en 50 heures lorsqu'on chauffe à 100° du gaz acide bromhydrique et du mercure dans des tubes scellés.

Le mercure sec ne décompose ni le gaz sulfhydrique à 100 degrés, ni le gaz chlorhydrique à 200 degrés.

Une dissolution d'acide bromhydrique abandonnée à l'air se décompose et prend une coloration brune : on admet dans ce cas que l'oxygène de l'air se combine avec l'hydrogène de l'hydracide pour former de l'eau, et que le brôme isolé reste en dissolution à la faveur de l'acide bromhydrique non décomposé, et donne à la liqueur une teinte brune.

Lorsque de l'acide azotique réagit sur l'acide bromhydrique, il se dégage du brôme, surtout à l'aide de la chaleur; le mélange de ces deux acides constitue une espèce d'*eau régale* qui dissout l'or.

Quand une dissolution concentrée ou une dissolution étendue d'acide bromhydrique est soumise à la distillation, elle dégage du gaz ou de l'eau jusqu'à ce que le point d'ébullition se fixe à 126°. L'acide qui distille alors sans altération a pour densité 1,486; sa composition correspond à la formule HBr,10HO. Cet hydrate abandonne peu à peu une partie de son eau, quand on le conserve sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré ou de la potasse caustique; il reste alors un hydrate qui a pour formule HBr,9HO. (M. BINEAU.)

L'acide bromhydrique dissout le brôme; ce corps est précipité presque complétement de cette dissolution par l'eau; toutefois la liqueur conserve une couleur jaune et contient encore du brôme; plusieurs chimistes admettent qu'il s'est formé dans ce cas une combinaison correspondant à la formule HBr^4.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide bromhydrique en donnant de l'acide sulfureux, du brôme et de l'eau :

$$SO^3,HO + HBr = SO^2 + Hr + 2HO.$$

L'acide bromhydrique se combine directement avec l'hydrogène phosphoré et forme un composé solide qui cristallise en cubes.

ANALYSE.

L'acide bromhydrique peut être analysé par la même méthode que l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'un fragment de potassium est chauffé dans 1 volume de gaz bromhydrique (*fig.* 254), on reconnaît que le volume du gaz diminue de moitié, et que le résidu est de l'hydrogène pur.

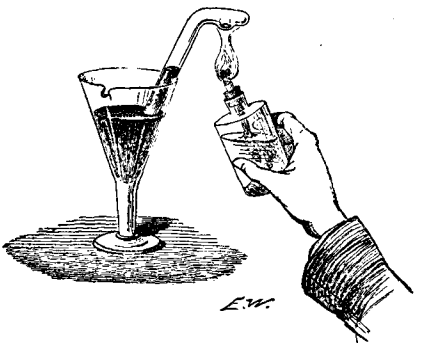


Fig. 254.

En retranchant de la densité de l'acide bromhydrique la demi-densité de l'hydrogène, le reste indique la quantité de brôme qui se trouve combinée avec un demi-volume d'hydrogène pour former 1 volume d'acide bromhydrique. Cette différence représente sensiblement la moitié de la densité de la vapeur de brôme, telle que l'a donnée l'expérience directe.

L'acide bromhydrique est donc formé de volumes égaux d'hydrogène et de vapeur de brôme unis sans condensation.

Sachant qu'il faut 4 volumes de cet hydracide pour neutraliser 4 volumes de gaz ammoniac, il est facile d'en conclure que l'équivalent de l'acide bromhydrique est représenté par 4 volumes. Cette composition correspond à la formule HBr; 4 volumes d'acide bromhydrique ou 1 équivalent, sont donc formés de 2 volumes d'hydrogène ou 1 équivalent, et de 2 volumes de vapeur de brôme ou 1 équivalent.

L'équivalent du brôme, c'est-à-dire la quantité de brôme qui est unie à 1 équivalent d'hydrogène 12,50 pour former l'acide bromhydrique est 999,62 ou sensiblement 1000, d'après les expériences de M. Marignac.

PRÉPARATION.

Le brôme a moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore. Lorsqu'un mélange de vapeur de brôme et d'hydrogène est exposé à l'action des rayons solaires, il ne se produit pas d'acide bromhydrique. Cet acide ne se forme directement qu'en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge de la vapeur de brôme et de l'hydrogène. (M. BALARD.)

Il semblerait que le mode de préparation le plus simple de l'acide bromhydrique dût consister à traiter le bromure de sodium par l'acide sulfurique, puisqu'il se produit de l'acide bromhydrique dans la réac-

tion de l'acide sulfurique sur un bromure ; mais il se forme aussi dans ce cas du brôme et de l'acide sulfureux, comme l'expriment les deux équations suivantes :

$$NaBr + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HBr.$$
$$NaBr + 2(SO^3,HO) = Br + SO^2 + 2HO + NaO,SO^3.$$

Il devient alors difficile de séparer l'acide bromhydrique de l'acide sulfureux et du brôme.

L'acide bromhydrique en dissolution dans l'eau peut être préparé en décomposant une dissolution de bromure de baryum par de l'acide sulfuriqué étendu de son poids d'eau. L'acide bromhydrique aqueux est séparé de l'acide sulfurique en excès en soumettant le mélange à la distillation. (M. GLOVER.)

On peut aussi faire passer un excès d'acide sulfhydrique dans un mélange de brôme et d'eau ; il se dépose du soufre qu'on sépare en filtrant la liqueur ; pour obtenir l'acide bromhydrique pur, on doit soumettre la liqueur à la distillation, car il se forme de l'acide sulfurique dans cette réaction : $5Br + 2HS + 3HO = 5HBr + SO^3 + S$. (M. RAMMELSBERG.)

L'acide bromhydrique pur est obtenu également en combinant d'abord le brôme avec le phosphore. Il se produit ainsi un bromure de phosphore ayant pour formule $PhBr^3$; ce corps est décomposé par l'eau en acide bromhydrique et en acide phosphoreux : $PhBr^3 + 3HO = PhO^3 + 3HBr$. La préparation de ce bromure de phosphore demande de grandes précautions ; la réaction du brôme sur le phosphore est souvent accompagnée d'explosions qui peuvent briser les vases dans lesquels on opère.

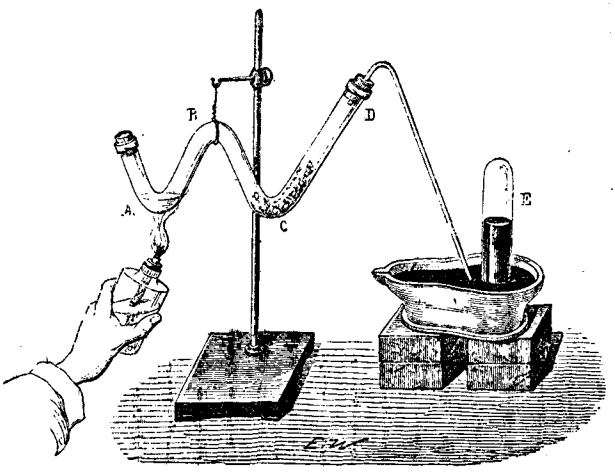


Fig. 255.

L'appareil représenté (*fig.* 255) permet de préparer l'acide bromhydrique sans aucun danger. Cet appareil se compose d'un tube en verre

ABCD auquel est adapté un tube de dégagement qui se rend sous une cloche E remplie de mercure.

Quelques grammes de brôme sont introduits en A, on place en C plusieurs petits fragments de phosphore humide qui sont séparés les uns des autres par du verre concassé. La partie A du tube est chauffée lentement au moyen d'une lampe à alcool; la vapeur du brôme réagit sur le phosphore en présence de l'eau, produit de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique qui se dégage.

On peut préparer l'acide bromhydrique en traitant certaines substances organiques, comme la naphtaline, par du brôme qui forme avec une partie de leur hydrogène de l'acide bromhydrique. (M. LAURENT.)

COMBINAISON DU BROME AVEC L'AZOTE.

Le brôme ne se combine pas directement avec l'azote. Le bromure d'azote ne s'obtient pas non plus par l'action du brôme sur l'ammoniaque ou sur les sels ammoniacaux. Mais lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de chlorure d'azote et de bromure de potassium, ces deux corps se décomposent mutuellement et donnent un liquide brun noir, d'une densité considérable, d'une consistance oléagineuse, qui paraît être le *bromure d'azote;* il est très-volatil, possède une odeur fétide et irrite fortement les yeux. Il détone facilement; l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'ammoniaque, le décomposent. Ce corps doit être représenté par la formule $AzBr^3$; l'équation suivante explique sa formation :

$$3KBr + AzCl^3 = AzBr^3 + 3KCl.$$

(M. MILLON.)

COMBINAISON DU BROME AVEC LE CHLORE.

Le brôme absorbe directement le chlore. On obtient ainsi un liquide d'un jaune rouge, moins foncé que le brôme; ce corps est doué d'une saveur extrêmement désagréable et d'une odeur pénétrante; il provoque le larmoiement. Il est très-volatil; ses vapeurs sont d'un jaune foncé, mais elles ne sont pas rutilantes comme celles du brôme. L'eau dissout ce composé en se colorant en jaune foncé. Les bases le décomposent et produisent des bromures, des bromates et des chlorures.

IODE

Equivalent : I = 1586,00.

HISTORIQUE.

Ce corps a été découvert en 1811 par Courtois. Gay-Lussac a étudié les propriétés de l'iode et en a tracé une histoire complète dans un de ses mémoires les plus importants.

PROPRIÉTÉS.

L'iode est solide à la température ordinaire; son odeur rappelle celle du chlore et du brôme; il est d'un gris métallique assez éclatant qui le fait ressembler à la plombagine.

Ce corps cristallise facilement par sublimation en lames rhomboïdales, larges et brillantes, et souvent en octaèdres allongés. Les plus beaux cristaux d'iode s'obtiennent en abandonnant une dissolution aqueuse d'acide iodhydrique au contact de l'air dans un flacon ouvert. L'hydrogène de cet acide s'unit à l'oxygène de l'air pour former de l'eau, tandis que l'iode, devenu libre, se dépose sous forme d'octaèdres quelquefois très-volumineux.

La densité de l'iode à la température de 17° est 4,948; il entre en fusion à 107°, et en ébullition vers 180°. Sa densité de vapeur est 8,716.

Les vapeurs violettes qu'il produit en se volatilisant lui ont fait donner son nom, du mot grec ἰωδής violet. Lorsqu'on chauffe un matras bien sec, et qu'on y fait tomber une petite quantité d'iode, le matras se remplit aussitôt de vapeurs violettes remarquables par leur richesse et leur intensité.

La tension de cette vapeur est très-sensible, même à froid; car si on expose à une certaine distance d'une couche d'iode, soit une lame d'argent, soit une gravure, ou encore un dessin en relief, la lame d'argent deviendra jaune ou violette, les traits noirs de la gravure et les parties saillantes du relief se recouvriront d'un léger voile d'iode. Si, après avoir été exposés, on renverse ces objets sur du papier amidonné et humecté, leur image se produira sur le papier. (M. Niepce de Saint-Victor.)

L'iode est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout qu'environ $\frac{1}{7000}$ de son poids à la température ordinaire; mais il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther ou bien dans l'eau qui contient soit de l'acide iodhydrique, soit des iodures ou certains sels particuliers, comme le chlorhydrate et l'azotate d'ammoniaque. Ces dissolutions ont une teinte

brune très-foncée, tandis que la dissolution aqueuse est colorée en jaune clair.

Ce métalloïde est encore soluble dans le sulfure de carbone et dans la benzine. Il leur communique, lorsqu'il est en très-petite quantité, une belle couleur améthyste.

La dissolution alcoolique laisse déposer par l'évaporation des cristaux d'iode. Elle est précipitée par l'eau qui en sépare immédiatement l'iode sous la forme d'un précipité brun.

Cette substance exerce sur les matières organiques une action destructive, et colore en jaune l'épiderme, le papier, etc. Cette coloration disparaît sous l'influence d'une élévation de température, si le contact n'a pas été suffisamment prolongé : sinon, la matière organique est complétement détruite ; l'iode se combine, dans ce cas, avec l'hydrogène de la substance organique, pour former de l'acide iodhydrique.

L'iode se comporte, en général, comme le chlore et le brôme, dans les actions qu'il exerce sur les autres corps ; mais ses affinités sont plus faibles, et ces deux métalloïdes le déplacent de la plupart de ses combinaisons. Il détruit lentement les matières colorantes, et ne décompose pas l'eau sous l'influence de la radiation solaire.

Parmi les propriétés de l'iode, il en est une qui permet de reconnaître les plus faibles traces de ce corps et qui sert à le caractériser. Mis en contact avec l'amidon, il produit une combinaison bleue qui porte le nom d'*iodure d'amidon*. Cet iodure se décolore à la température de 70 à 80°, et reprend sa teinte bleue quand on laisse refroidir la liqueur. Cette expérience peut être répétée plusieurs fois, mais si l'on chauffe le tout trop fortement, jusqu'à l'ébullition par exemple, la couleur bleue ne peut plus paraître après le refroidissement. (M. LASSAIGNE.)

ÉTAT NATUREL.

L'iode n'existe pas dans la nature à l'état de liberté ; ainsi que le chlore et le brôme, avec lesquels il a de grandes analogies, on le trouve toujours uni au sodium dans les plantes marines, telles que les varechs, les fucus, etc., dans les éponges, dans les eaux de la mer, dans certaines sources salées et dans quelques minéraux, dont le plus important est l'iodure d'argent que l'on a rencontré au Mexique. M. Bussy a signalé la présence de l'iode dans la houille de Commentry (Allier) ; on trouve de l'iodhydrate d'ammoniaque dans les produits de la combustion de cette houille. D'après M. Duflos, l'iode se rencontre aussi, mêlé au brôme, dans la houille de Silésie. L'iode a été trouvé dans une mine du Chili, à l'état d'iodure d'argent exempt de bromure et de chlorure. (M. DOMÉYKO).

Les discussions relatives à la présence de l'iode dans l'air atmosphérique seront exposées dans le volume suivant.

PRÉPARATION DE L'IODE.

On peut obtenir l'iode en décomposant un iodure par le chlore qui se substitue à l'iode et qui détermine sa précipitation ; mais il faut avoir soin d'arrêter le dégagement du chlore aussitôt que tout l'iode a été déplacé; sinon, il se formerait du chlorure d'iode.

Le procédé que l'on emploie d'ordinaire pour préparer l'iode consiste à décomposer un iodure alcalin, l'iodure de potassium, par exemple, par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse :

$$2(SO^3,HO) + KI + MnO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + I.$$

Cette décomposition s'exécute dans un appareil distillatoire (*fig.* 256); l'iode vient se condenser dans le col de la cornue et dans le récipient.

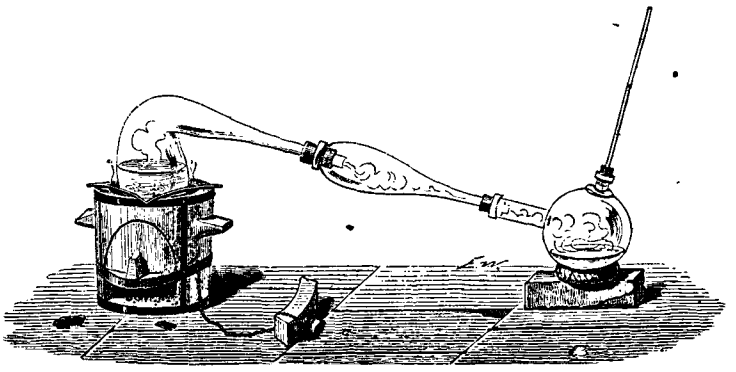


Fig. 256.

On peut aussi préparer l'iode en traitant un iodure alcalin par l'acide sulfurique, qui est décomposé en partie et produit de l'acide sulfureux et de l'iode :

$$2(SO^3,HO) + NaI = NaO,SO^2 + I + SO^2 + 2HO.$$

Cette réaction est toujours accompagnée d'une certaine quantité d'acide iodhydrique qui se forme aux dépens de l'eau :

$$SO^3 + NaI = NaO,SO^3 + HI.$$

L'iode que l'on trouve dans le commerce est extrait des dernières eaux mères des soudes de varech qui contiennent de l'iodure, du bromure, du chlorure, du sulfure de sodium, du carbonate de soude, des hyposulfites, des sulfates de potasse, de soude, de chaux, etc.

L'iode ne peut être extrait immédiatement de ces eaux-mères au moyen du chlore, ou de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, parce que ces corps, agissant sur les iodures et en même temps sur les sulfures et les hyposulfites, produiraient un dépôt considérable de soufre et un

dégagement abondant d'acide sulfhydrique et d'acide sulfureux, qui s'opposerait à la condensation des vapeurs d'iode.

Après avoir saturé l'eau mère par un léger excès d'acide sulfurique, on fait bouillir la liqueur afin de décomposer complétement les sulfures, les sulfites et les hyposulfites. La dissolution, éclaircie par le repos, décantée, puis étendue d'eau jusqu'à ce qu'elle marque 25° à l'aréomètre, est décomposée exactement par un courant de chlore; on arrête l'action du gaz au moment précis où l'on reconnaît qu'une petite quantité de la liqueur essayée à part ne précipite ni par le chlore ni par l'iodure de potassium. Cette opération donne un dépôt d'iode impur qu'on rectifie par une distillation dans des cornues de grès chauffées au bain de sable.

On a proposé de détruire les sulfures et les hyposulfites contenus dans les eaux mères en évaporant ces eaux à sec, et calcinant le résidu avec du peroxyde de manganèse qui transforme les sulfures et les hyposulfites en sulfates. (M. Barruel.) Il faut reprendre le résidu de cette calcination par l'eau et précipiter l'iode à l'état de proto-iodure de cuivre, en ajoutant dans les liqueurs d'abord du sulfite de soude et ensuite du sulfate de cuivre. Le proto-iodure de cuivre est à peine soluble; il est lavé, desséché, et calciné ensuite avec du peroxyde de manganèse; l'oxygène du peroxyde de manganèse transforme le cuivre en bi-oxyde qui est fixe, et l'iode mis à nu se dégage. (Sérullas, MM. Soubeiran et Duflos.)

L'iode est retiré aussi de l'azotate de soude brut et naturel qui existe en grande abondance au Chili. Dès 1843, M. Lambert avait trouvé que l'azotate de soude brut et naturel du Chili contenait de l'iode à l'état d'iodure et d'iodate. En 1855, M. Jacquelain, ayant constaté que ce sel contenait 1 ¾ pour 100 d'iode, fit connaître le procédé suivant pour l'en extraire. Il est nécessaire de s'assurer des proportions relatives d'iode à l'état d'iodate et à l'état d'iodure en versant avec précaution dans un échantillon d'eaux mères, de l'acide sulfureux dissous et de l'eau chlorée. L'iode contenu dans l'iodate est éliminé par l'acide sulfureux, et celui de l'iodure par le chlore. On prend un volume déterminé d'eau mère, ou d'une dissolution de l'azotate de soude marquant 36° ou 37° de l'aréomètre de Baumé; on y verse par petites portions, à l'aide d'une burette graduée (*fig.* 257), et en agitant sans cesse, une solution d'acide sulfureux jusqu'au moment où l'iode se sépare nettement du liquide; alors la liqueur, étant filtrée, doit passer limpide, légèrement ambrée, et se décolorer instantanément, sans apparition de précipité, par l'addition d'une seule goutte de solution sulfureuse. Ensuite on recommence la même opération en se servant d'une dissolution de chlore. Ces deux réactions qui se font l'une après l'autre font connaître, la première, le volume d'eau sulfureuse, la seconde, le volume d'eau chlorée qu'il faut ajouter à un mètre

Fig. 257.

cube, par exemple, d'eau mère ou de dissolution concentrée d'azotate de soude pour précipiter tout l'iode qni s'y trouve soit à l'état d'iodate, soit à l'état d'iodure.

On égoutte l'iode en le transportant dans une fontaine en grès, munie à son fond d'un filtre composé de plusieurs couches successives de sable quartzeux; ensuite on le fait sécher dans des caisses en plâtre.

Dès que la dessiccation est suffisante, l'iode est chargé rapidement dans des cornues en grès, et purifié par sublimation. Ces cornues sont chauffées au bain de sable dans l'appareil que représente la figure 258.

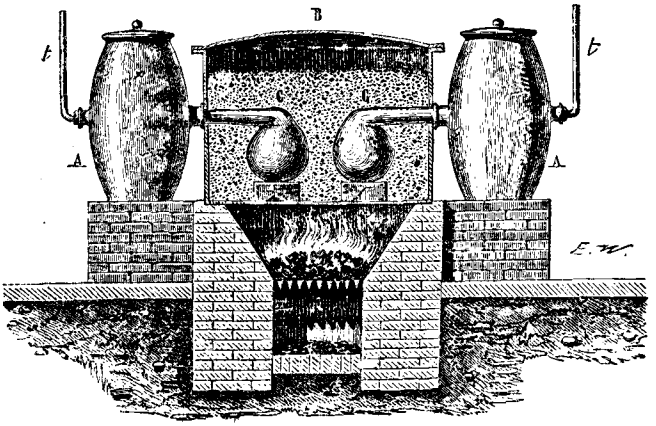


Fig. 258.

C, C. Cornues en grès chargées d'iode pulvérulent.
B, Caisse en fonte remplie de sable.
A, A, Récipients à deux tubulures dans l'une desquelles s'engage le bec de la cornue et dans l'autre un tube *t* par où se dégagent les vapeurs en excès.

Dans toutes ces manipulations, on se sert de spatules, cuillères, etc., en grès, car les métaux usuels seraient attaqués, en ayant soin d'éviter, autant que possible, le contact avec la peau.

L'iode qui se dissout complétement dans l'alcool et qui se volatilise sans résidu, peut renfermer souvent une petite quantité de fer, qu'on lui enlève en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique étendu.

Pour obtenir de l'iode pur, on traite une dissolution d'iodure de potassium par un excès de chlore, de manière à redissoudre l'iode qui se précipite; on ajoute ensuite une quantité d'iodure de potassium équivalente à trois fois celle qu'on a déjà employée; l'iode se précipite de nouveau, il ne reste plus qu'à le laver avec soin et à le sécher. (M. Millon.)

DOSAGE DE L'IODE.

La dissolution de l'amidon dans l'eau chaude est le meilleur réactif à employer pour reconnaître l'iode libre. La combinaison bleue se produit non-seulement par l'action de l'iode solide, mais aussi par l'action des dissolutions dans lesquelles l'iode est retenu par une très-faible affinité : telles sont les dissolutions de l'iode dans l'alcool, dans l'acide iodhydrique, dans l'iodure de potassium et dans les autres dissolutions salines. Si l'on ajoute à l'empois d'amidon, étendu d'une grande quantité d'eau, quelques gouttes d'une dissolution d'iode dans l'alcool, le mélange devient immédiatement bleu foncé : si la dissolution est très-étendue, la couleur peut paraître rougeâtre ou violette; lorsqu'elle est concentrée, la couleur bleue est si intense qu'elle paraît noire.

On peut encore constater la présence de l'iode en employant le *chloroforme;* mais ce réactif est un peu moins sensible que l'empois d'amidon. L'iode libre se dissout dans le chloroforme avec une belle couleur pourpre; si on mélange la dissolution avec de l'eau et qu'on agite, le chloroforme contenant l'iode se précipite au fond de la liqueur fortement coloré en pourpre, tandis que l'eau qui surnage est incolore.

Le sulfure de carbone se colore en pourpre par l'action de l'iode, de la même manière que le chloroforme ; cette réaction du sulfure de carbone sur l'iode est encore plus sensible que celle du chloroforme, et permet de reconnaître des quantités d'iode excessivement petites ; elle est même plus sensible dans quelques cas que celle de l'amidon. (M. H. Rose.)

La benzine a la propriété de dissoudre l'iode libre en se colorant en rouge vif. Lorsqu'on expose à l'air cette dissolution, l'iode se volatilise, et la benzine se décolore.

Si l'on verse quelques gouttes d'acide hypo-azotique dans un liquide contenant un iodure alcalin, qu'on ajoute ensuite 2 ou 3 grammes de benzine, et qu'on agite fortement, la benzine ne tarde pas à monter à la surface du liquide en prenant une couleur rouge due à l'iode qu'elle entraîne avec elle. Cette réaction permet de constater, avec la plus grande facilité, la présence de 1 milligramme d'iode dans 4 litres d'eau. (M. Ed. Moride.)

Le dosage de l'iode libre s'effectue avec exactitude et rapidité au moyen des liqueurs titrées. Plusieurs méthodes peuvent être employées : celle de M. Bunsen est fondée sur l'action mutuelle de l'acide sulfureux et de l'iode en présence de l'eau, au sein de liqueurs très-étendues : l'iode est alors transformé en acide iodhydrique, et l'acide sulfureux en acide sulfurique. Si le liquide ne contient pas plus de 4 à 5 centièmes d'acide sulfureux, la réaction précédente est complète et peut être exprimée par l'équation

$$I + SO^2 + HO = HI + SO^3.$$

Il n'en est pas de même avec des liqueurs plus concentrées, car alors les acides sulfurique et iodhydrique qui ont pris naissance, donnent lieu à la réaction inverse, c'est-à-dire qu'ils régénèrent de l'iode, de l'acide sulfureux et de l'eau.

Quand on verse avec précaution une solution d'iode dans un liquide contenant de l'acide sulfureux, préalablement additionné d'un peu d'empois d'amidon, la liqueur reste incolore tant qu'il existe de l'acide sulfureux; mais aussitôt que la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est complète, la plus petite quantité d'iode ajoutée en excès détermine une belle coloration bleue qui permet de saisir avec netteté la fin de l'opération. Ce mode de dosage exige deux liqueurs titrées, l'une d'iode, l'autre d'acide sulfureux.

Solution normale d'iode. — On dissout 5 grammes d'iode pur dans une solution concentrée d'iodure de potassium, et l'on ajoute ensuite la quantité d'eau nécessaire pour que la liqueur occupe exactement le volume d'un litre. On obtient ainsi une solution contenant 5 milligrammes d'iode par centimètre cube, qui n'éprouve pas d'altération quand elle est conservée dans des flacons bien bouchés. Il se trouve dans le commerce de l'iode pur entièrement exempt de chlore; avant de l'employer, il faut avoir soin de le dessécher en l'abandonnant pendant longtemps sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré. Quant à l'iodure de potassium, on doit s'assurer que sa solution aqueuse est incolore et ne brunit pas par une addition d'acide chlorhydrique.

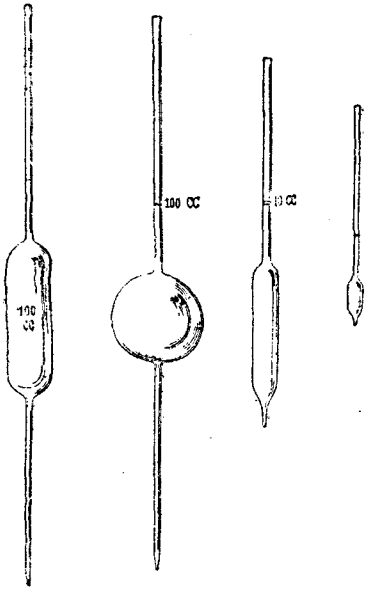


Fig. 259.

Solution d'acide sulfureux. — On prépare une solution d'acide sulfureux, saturée à la température ordinaire, et on la conserve dans des fioles bouchées dont le goulot plonge dans l'eau. Pour l'usage, on mélange 30 à 40 centimètres cubes de cette solution avec 5 litres d'eau.

Le titre de cette solution s'établit comme il suit : à l'aide d'une pipette jaugée (*fig.* 259), on en mesure exactement 100 centimètres cubes, on les laisse écouler dans un ballon, on ajoute quelques centimètres d'empois d'amidon récemment préparé, puis, au moyen de la burette de Gay-Lussac (*fig.* 260), on y verse peu à peu la solution normale d'iode, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration bleue qui persiste par l'agitation.

Le volume consommé de la solution d'iode fait connaître la quantité d'iode à laquelle correspond un volume de 100 centimètres cubes d'acide sulfureux. Comme cet acide est très-altérable, il est nécessaire d'en déterminer le titre avant chaque série d'expériences.

Pour doser l'iode libre en dissolution dans un liquide, on y ajoute la solution d'acide sulfureux, usqu'à ce que le liquide soit décoloré. Il contient alors un excès d'acide sulfureux qu'on détermine, après addition d'amidon, au moyen de la solution normale d'iode. Si l'on retranche cet excès de la quantité totale d'acide sulfureux ajouté, on connaîtra la portion utilisée, et par suite la quantité d'iode.

Fig. 260.

Quand l'iode est à l'état solide, on le pèse, on le dissout au moyen de l'iodure de potassium (1 partie d'iodure et 10 d'eau), et l'on traite la solution comme il vient d'être dit.

La méthode de M. Mohr ne diffère de la précédente que parce qu'on y substitue une solution titrée d'arsénit de soude qui peut se conserver indéfiniment, à la solution d'acide sulfureux, qui est très-altérable. En présence de l'iode, l'arsénite de soude se transforme complétement en arséniate.

Pour préparer la solution normale d'arsénite de soude, on pèse 0gr,949 d'acide arsénieux pur et en poudre; on l'introduit dans un petit ballon, on ajoute 4 à 5 grammes de bicarbonate de soude pur et une quantité suffisante d'eau, puis on chauffe le tout jusqu'à ce que, l'effervescence achevée, le liquide soit parfaitement limpide. Cette solution doit être étendue d'une quantité d'eau suffisante pour qu'elle occupe exactement le volume d'un litre : elle contient alors, par centimètre cube, la quantité d'acide arsénieux suceptible d'être transformée en acide arsénique par 0gr,005 d'iode, et correspond par conséquent à la solution normale d'iode dont il a été question dans la méthode précédente.

Quand un liquide contient à la fois de l'iode libre et de l'iode combiné, on le divise en deux parties; dans l'une on dose l'iode libre par les liqueurs titrées; dans l'autre on ajoute un excès d'acide sulfureux et on précipite l'iode à l'état d'iodure par l'azotate d'argent; la différence fait connaître la quantité d'iode combiné. Avant de recueillir le précipité d'iodure d'argent, il faut le faire digérer avec de l'acide azotique pour détruire le sulfite d'argent qui a pu être entraîné.

USAGES DE L'IODE.

L'iode libre ou combiné avec le potassium est appliqué au traitement du goître et des maladies scrofuleuses.

D'après MM. Brainerd et Greene, la dissolution de l'iode serait un antidote du venin des crotales, du curare, du ticunas. On en fait une certaine consommation en Angleterre, pour préparer la belle couleur rouge

(iodure de mercure) employée dans la teinture, et qui résulte de la décomposition de l'iodure de potassium par le bichlorure de mercure. Mais depuis quelques années, la plus grande partie de la consommation de l'iode est due à l'usage fréquent que l'on fait de ce corps dans la photographie.

La médecine emploie avec succès les huiles iodurées, le composé bleu d'iode et d'amidon, les iodures de potassium, de fer, de plomb et de mercure.

L'iode est d'un usage fréquent dans les laboratoires pour découvrir la présence de l'amidon et des fécules amylacées.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît à l'état de liberté trois combinaisons d'iode et d'oxygène :

Acide periodique (ou hepta-iodique)..... IO^7;
Acide iodique..... IO^5;
Acide hypo-iodique..... IO^4.

Quelques expériences semblent indiquer en outre l'existence d'un acide iodeux IO^3.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'iode et de bi-oxyde de baryum, on recueille un liquide très-épais, d'un jaune de succin, qui ne dissout pas l'iode et que l'eau et l'alcool dissolvent en se colorant en jaune. Ce corps a été considéré comme un *oxyde d'iode*. (M. Sementini.)

En distillant un mélange de chlorure d'iode liquide et d'acide iodique, on obtient un produit cristallin qui contient moins d'oxygène que l'acide iodique. (M. Inglis.)

ACIDE IODIQUE. IO^5.

I.....	1586,00.....	76,03
O^5.....	500,00.....	23,97
	2086,00	100,00

Cet acide a été découvert par Davy.

PROPRIÉTÉS.

L'acide iodique est solide, cristallisable en tables à six faces; il est soluble dans l'eau, rougit d'abord le tournesol et le décolore ensuite au bout de quelque temps.

Il peut déterminer l'oxydation d'un assez grand nombre de métaux et de corps organiques.

Il est peu stable; traité par l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique ou l'acide iodhydrique, il est décomposé et donne un dépôt d'iode. L'acide chlorhydrique décompose immédiatement l'acide iodique en dégageant du chlore.

L'acide iodique peut exister sous trois états (M. MILLON) :

1° En combinaison avec 1 équivalent d'eau : IO^5,HO ; cet hydrate se dépose à froid d'une dissolution aqueuse concentrée;

2° En combinaison avec 1/3 d'équivalent d'eau : $IO^5,1/3HO$ ou $(IO^5)^3,HO$. On prépare cet hydrate en maintenant l'acide iodique monohydraté à une température de 130°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids : il se forme aussi lorsqu'on mêle l'acide monohydraté avec un excès d'alcool anhydre;

3° A l'état anhydre : IO^5. On l'obtient dans ce dernier état en desséchant à 170° les hydrates précédents.

L'acide iodique, chauffé à une température inférieure au rouge sombre, se décompose en oxygène et en iode, sans donner d'acide periodique.

L'alcool anhydre ne dissout ni l'acide iodique anhydre, ni aucun de ses deux hydrates. L'acide anhydre et l'acide monohydraté se dissolvent dans l'alcool à 35° Baumé ; l'acide à 1/3 d'équivalent d'eau est presque insoluble dans l'alcool.

L'acide iodique peut, comme l'a reconnu Davy, se combiner avec plusieurs autres acides. Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique dans une dissolution chaude d'acide iodique, on obtient par le refroidissement de la liqueur des cristaux rhomboédriques qui contiennent de l'acide iodique, de l'acide azotique et de l'eau ; ces cristaux se décomposent par la chaleur en dégageant de l'iode et de l'oxygène et en laissant un résidu d'acide azotique aqueux.

La combinaison d'acide phosphorique et d'acide iodique est un corps jaune cristallin, contenant une certaine quantité d'eau comme le précédent, mais pouvant se sublimer sans altération.

L'acide borique forme avec l'acide iodique un composé très-soluble, incristallisable, qui ne se décompose pas à la température à laquelle l'acide iodique se détruit.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acide iodique finement pulvérisé à de l'acide sulfurique monohydraté qu'on chauffe à une température voisine de son point d'ébullition, l'acide iodique se dissout, et si on laisse refroidir la dissolution sous une cloche, à l'abri de l'air humide, il se dépose successivement diverses combinaisons d'acide sulfurique et d'acide iodique : la première a pour formule : $3(SO^3,HO) + IO^5,HO$; les autres contiennent moins d'acide sulfurique.

Quand on opère sur de l'acide sulfurique à 3 équivalents d'eau, on obtient de même une première combinaison $3(SO^3,3HO) + IO^5,HO$; puis d'autres combinaisons qui renferment moins d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique à 5 équivalents d'eau dissout l'acide iodique et laisse déposer un produit blanc, qui n'est autre que l'hydrate $(IO^5)^3,HO$.

Lorsqu'on chauffe la dissolution d'acide iodique dans l'acide sulfurique monohydraté jusqu'à ce qu'il se dégage de l'oxygène, ou même un mélange d'oxygène et d'iode, on obtient différentes combinaisons formées par l'acide sulfurique avec les acides iodique, hypo-iodique et sous-hypo-iodique.

ANALYSE.

On détermine la composition de l'acide iodique en décomposant par la chaleur l'iodate de potasse, et en suivant une méthode qui est tout à fait la même que celle qui a été décrite à l'article *Acide chlorique*. On prouve ainsi que cet acide est formé de :

1586,00 = 1 équivalent d'iode ;
500,00 = 1 équivalent d'oxygène ;

2086,00 = 1 équivalent d'acide iodique.

PRÉPARATION.

1° On peut préparer l'acide iodique en oxydant l'iode par l'acide azotique fumant ; l'acide azotique qui contient 4 équivalents d'eau dissout l'iode sans l'oxyder sous l'influence de la chaleur en se colorant en violet ; l'iode se dépose par le refroidissement. (M. Millon.) Pour obtenir l'acide iodique, on opère en général sur 1 partie d'iode et 5 parties d'acide azotique fumant : 4 parties d'iode donnent 5 parties 1/2 d'acide iodique. Dans cette préparation il faut avoir soin d'employer un acide qui ne contienne pas d'acide hypo-azotique, parce que ce dernier acide réduit facilement l'acide iodique. L'acide iodique se dépose en petits cristaux mamelonnés, dont la composition correspond à la formule $3(IO^5),HO$.

2° On peut mêler de l'iode avec 8 fois son poids d'eau, et faire passer du chlore dans la liqueur jusqu'à ce que tout l'iode soit dissous. Il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique :

$$5Cl + 5HO + I = 5HCl + IO^5.$$

On sature la liqueur par du carbonate de soude ; on la précipite par du chlorure de baryum qui produit de l'iodate de baryte cristallin qui est à peine soluble dans l'eau. L'iodate de baryte est mis en ébullition pendant une demi-heure avec de l'acide sulfurique étendu, qui le décompose en formant du sulfate de baryte insoluble et de l'acide iodique : 9 parties d'iodate de baryte sec doivent être traitées par un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré, et de 10 à 12 parties d'eau. On concentre la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse ; elle abandonne au bout de quelques jours des cristaux volumineux d'acide iodique. La

présence d'un léger excès d'acide sulfurique favorise la formation de ces cristaux. (M. LIEBIG.)

3° L'acide iodique peut être préparé très-facilement en traitant l'iode par un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse : on opère sur 80 grammes d'iode, 75 grammes de chlorate de potasse, 1 gramme d'acide azotique et 400 grammes d'eau; on fait bouillir le tout dans un ballon, jusqu'à ce que le chlore se dégage abondamment. L'acide iodique ainsi formé est précipité d'abord à l'état d'iodate de baryte, comme dans la méthode précédente, et l'iodate de baryte est ensuite décomposé par l'acide sulfurique. (M. MILLON.)

Pour décomposer facilement l'iodate de baryte, on le met en suspension dans 15 fois son poids d'eau, et l'on ajoute au liquide $\frac{1}{10}$ de son poids d'acide azotique. La liqueur est chauffée jusque vers 90°, puis traitée peu à peu par de l'acide sulfurique. L'acide azotique maintient en dissolution une certaine quantité d'iodate de baryte dont la précipitation par l'acide sulfurique devient ainsi plus facile. (M. JACQUELAIN.)

4° L'iode produit avec l'acide hypochlorique de l'acide iodique et du perchlorure d'iode qu'on sépare aisément par l'action de la chaleur. On obtient ainsi de l'acide iodique très-pur. (DAVY.)

ACIDE PERIODIQUE. IO^7.

I.....	1586,00.....	69,38
O^7.....	700,00.....	30,62
	2286,00	100,00

Cet acide a été découvert par MM. Magnus et Ammermüller.

PROPRIÉTÉS.

L'acide periodique n'est pas connu à l'état anhydre; il cristallise avec 5 équivalents d'eau sous forme de prismes rhomboïdaux obliques qui attirent l'humidité de l'air; l'eau de cet hydrate peut être remplacée en totalité ou en partie par des bases. (M. LANGLOIS.) L'acide periodique fond à 130°, et perd son eau de cristallisation vers 200°, en même temps qu'il se décompose en oxygène et en acide iodique. Il est immédiatement détruit par les acides sulfureux, chlorhydrique et sulfhydrique.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution alcoolique se transforme peu à peu en acide iodique.

La propriété caractéristique de l'acide periodique est de former avec la soude un sel basique à peine soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'acide azotique faible.

ANALYSE.

La composition de l'acide périodique peut se déduire de l'analyse du periodate d'argent anhydre AgO,IO^7.

PRÉPARATION.

Cet acide prend naissance lorsqu'on traite par un courant de chlore de l'iodate de soude très-alcalin : $(NaO)^2,IO^5 + 2Cl = 2NaCl + IO^7$.

Le periodate de soude bibasique se dépose sous forme de houppes soyeuses; on le dissout dans l'acide azotique, et l'on ajoute à cette dissolution de l'azotate d'argent; il se précipite du periodate d'argent $2AgO,3HO,IO^7$ que l'on traite par l'acide azotique bouillant; le sel se dissout, et, par le refroidissement, il se forme des cristaux jaune rougeâtre d'un sel anhydre AgO,IO^7. Ces cristaux sont décomposés par l'eau froide en acide periodique qui reste dissous et en un sel basique insoluble. En traitant ce précipité par l'acide azotique, on obtient des cristaux jaunes qui peuvent servir à la préparation d'une nouvelle quantité d'acide periodique en dissolution.

On peut aussi décomposer par l'azotate de plomb une dissolution de periodate de soude dans l'acide azotique; en traitant le periodate de plomb ainsi obtenu $3PbO,2HO,IO^7$ par l'acide sulfurique étendu, on isole l'acide periodique. Il faut avoir soin de ne pas employer un excès d'acide sulfurique, car l'acide periodique cristalliserait alors très-difficilement. (M. Bengiesser.)

L'iodate de baryte, calciné avec précaution à une température voisine du rouge, laisse dégager de l'iode et de l'oxygène, et se transforme en periodate basique $5BaO,IO^7$; ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne de l'acide periodique. Mais les deux préparations indiquées ci-dessus sont préférables. (M. Rammelsberg.)

ACIDE HYPO-IODIQUE. IO^4.

L'acide hypo-iodique a été découvert et étudié par M. Millon.

PROPRIÉTÉS.

Ce composé se présente sous forme d'une poudre amorphe, d'un jaune de soufre plus ou moins vif, suivant son mode de préparation. Il n'est altéré que très-lentement par la lumière; la chaleur le transforme en iode et en acide iodique, vers 180°. L'eau bouillante le décompose de la même manière; mais l'eau froide ne l'altère pas et ne paraît pas le dissoudre. L'alcool est sans action sur l'acide hypo-iodique. L'acide azotique agit sur lui comme l'eau. L'acide sulfurique le dissout à l'aide de la chaleur, et donne, par le refroidissement, un composé qui a pour formule : $IO^4 + 2(SO^3,HO)$.

Les alcalis en dissolution dans l'eau, en agissant sur l'acide hypo-iodique, forment des iodates et produisent en outre les différents corps qui résultent de l'action de l'iode sur les alcalis.

ANALYSE.

On détermine la composition de l'acide hypo-iodique en chauffant un poids connu de ce corps avec de la chaux qui retient l'iode et laisse dégager l'oxygène dont on peut mesurer le volume ou déterminer le poids en pesant le mélange de chaux et d'acide hypo-iodique avant et après l'expérience. On arrive ainsi à la formule IO^4.

PRÉPARATION.

Il faut chauffer d'abord dans un creuset de platine 1 partie d'acide iodique et 5 parties d'acide sulfurique monohydraté, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un dégagement abondant d'oxygène et ensuite d'iode. L'acide est fortement coloré en vert; on le place sous une cloche dont l'atmosphère est sèche; au bout de plusieurs jours il se forme un dépôt cristallin jaunâtre qu'on recueille et qu'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie. L'excès d'acide sulfurique étant enlevé, on traite le produit par l'eau et par l'alcool. Il se produit ainsi de l'acide sous-hypo-iodique, composé qui sera décrit plus loin. Cet acide, chauffé jusqu'à 150°, laisse dégager de l'iode et se convertit en acide hypo-iodique.

L'iode réduit en poudre fine, et traité à froid par l'acide azotique contenant 1 ou 2 équivalents d'eau, se transforme en un corps jaune, pulvérulent, dont on peut séparer une petite quantité d'acide hypo-iodique, en le desséchant sur de la porcelaine dégourdie et en le soumettant à des lavages à l'eau et à l'alcool qui enlèvent l'acide iodique et l'iode interposés.

ACIDE SOUS-HYPO-IODIQUE. $I^5O^{19} = 4IO^3 + IO^7$.

Cet acide a été obtenu par M. Millon.

Il ressemble beaucoup, par ses propriétés physiques et chimiques, à l'acide hypo-iodique; soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'oxygène et produit de l'acide hypo-iodique.

$$4I^5O^{19} = 19IO^4 + I.$$

On le prépare comme il a été dit ci-dessus, et on l'analyse de la même manière que l'acide hypo-iodique.

Il peut être considéré comme une combinaison d'acide periodique et d'*acide iodeux* (corps non isolé) :

$$I^5O^{19} = 4IO^3 + IO^7.$$

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE IODHYDRIQUE. HI.

H.....	12,50.....	0,78.....	2 vol.
I.....	1586,00.....	99,22.....	2 vol.
	1598,50	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

PROPRIÉTÉS.

L'acide iodhydrique, dont on doit la découverte à Gay-Lussac, est un gaz incolore, fumant à l'air, d'une odeur forte et irritante, d'une densité égale à 4,443. Il est aussi soluble dans l'eau que les acides chlorhydrique et bromhydrique, avec lesquels il a beaucoup d'analogie; sa dissolution, soumise à l'ébullition, laisse dégager du gaz iodhydrique et distille ensuite intégralement à 128°, lorsque la densité devient égale à 1,07.

Le gaz acide iodhydrique n'est pas altéré par l'air sec; mais en présence de l'eau et de l'air, il se décompose peu à peu : l'oxygène s'unit à l'hydrogène de cet acide pour former de l'eau, et l'iode devient libre. Une dissolution d'acide iodhydrique, abandonnée à elle-même dans un vase mal fermé, se colore rapidement en brun; cette teinte disparaît ensuite peu à peu, et la liqueur ne présente plus qu'une couleur jaunâtre à peine sensible. Dans ce cas, l'iode se sépare de la dissolution et cristallise souvent en octaèdres volumineux d'une grande régularité. La coloration brune résulte de la propriété que possède l'iode d'être soluble dans l'acide iodhydrique. La décoloration est due à l'action subséquente de l'oxygène sur l'acide iodhydrique : $HI + I + O = HO + 2I$.

Quand on soumet la dissolution d'acide iodhydrique à l'action de la chaleur, on reconnaît que le point d'ébullition se fixe bientôt à 128°, quelle que soit la concentration primitive de la liqueur; il passe alors à la distillation un hydrate à proportions définies représenté par la formule HI,11HO. (M. Bineau.)

L'iode se dissout dans l'acide iodhydrique et forme une liqueur d'un brun rouge foncé qui contient 9 équivalents d'eau quand on l'amène à son maximum de concentration, et qui bout à 142°, en se décomposant. Cette dissolution contient une combinaison d'hydrogène et d'iode qui peut être représentée par 1 équivalent d'hydrogène et 5 équivalents d'iode; 3 de ces équivalents sont précipités quand on ajoute de l'eau à la liqueur. Plusieurs chimistes admettent qu'il reste alors en dissolution une combinaison particulière d'iode et d'hydrogène HI^2.

L'acide iodhydrique est décomposé par une chaleur rouge en iode et en hydrogène; mais quelque intense que soit la chaleur, une partie de cet acide échappe toujours à la décomposition. Le chlore et le brôme décomposent l'acide iodhydrique : ils s'emparent de son hydrogène et

mettent tout l'iode en liberté. Le mercure, au contraire, s'empare de l'iode et élimine l'hydrogène de cet acide.

Si l'on introduit de la limaille d'argent dans un tube contenant de l'acide iodhydrique, la réaction est si vive que la liqueur est projetée en partie. Une lame d'argent abandonnée dans de l'acide iodhydrique se recouvre peu à peu de cristaux d'iodure d'argent, et donne lieu à un dégagement d'hydrogène. (M. DEVILLE.)

Ces diverses réactions indiquent que l'affinité de l'iode pour l'hydrogène est plus faible que celle du chlore et du brôme pour ce même corps. L'affinité de l'iode pour l'oxygène paraît être plus énergique que celle du brôme et du chlore; en effet, l'iode chasse le chlore du chlorate de potasse et produit de l'iodate de potasse.

L'acide iodhydrique, soumis à un froid très-vif, a été liquéfié et solidifié. (M. FARADAY). L'acide solide est incolore et présente l'aspect de la glace.

L'acide azotique, l'acide sulfureux, le sulfate de protoxyde de fer, décomposent l'acide iodhydrique et donnent un dépôt d'iode. La plupart des métaux s'emparent de l'iode contenu dans l'acide iodhydrique et mettent son hydrogène en liberté.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide iodhydrique ; de l'iode se dépose et il se dégage de l'acide sulfureux ; mais l'iode transforme l'acide sulfureux en dissolution étendue en acide sulfurique et passe lui-même à l'état d'acide iodhydrique. L'acide arsénique décompose aussi l'acide iodhydrique, détermine un dépôt d'iode et forme de l'acide arsénieux ; du reste, en faisant agir de l'iode sur l'acide arsénieux en présence d'une quantité d'eau suffisante et à chaud, on obtient de l'acide arsénique et de l'acide iodhydrique. (M. SELMI.)

ANALYSE.

La composition de l'acide iodhydrique correspond à celle des acides chlorhydrique et bromhydrique. On ne peut pas analyser l'acide iodhydrique, comme les deux acides précédents, en chauffant le gaz avec du potassium dans une cloche courbe placée sur le mercure, parce que ce dernier métal décompose à froid l'acide iodhydrique ; mais on peut déterminer sa composition d'une manière indirecte. Si l'on ajoute la demi-densité de l'hydrogène à la demi-densité de la vapeur d'iode, on obtient la densité de l'acide iodhydrique. En effet :

$$0{,}0346 = \tfrac{1}{2} \text{ densité de l'hydrogène ;}$$
$$4{,}3580 = \tfrac{1}{2} \text{ densité de vapeur d'iode ;}$$
$$\overline{4{,}3926}$$

Ce nombre 4,3926 se rapproche beaucoup, comme on le voit, du nombre 4,443, que l'expérience donne pour la densité de l'acide iodhydrique.

La proportion suivante donne la quantité d'hydrogène contenue dans 100 parties d'acide iodhydrique :

$$4{,}3927 : 0{,}0347 :: 100 : x.$$
$$x = 0{,}78.$$

100 parties d'acide iodhydrique sont donc formées de 99,22 d'iode et de 0,78 d'hydrogène. Il n'est pas sans intérêt de remarquer combien est grande la différence qui existe entre les quantités pondérales des deux éléments de cette combinaison, où ils entrent cependant à volumes égaux.

On déduit de la composition précédente l'équivalent de l'iode, qui n'est autre que la quantité d'iode se combinant à 12,50 d'hydrogène pour former l'acide iodhydrique : on trouve que cet équivalent est 1586.

L'équivalent de l'acide iodhydrique devient alors 1586 + 12,50 = 1598,50. Cette quantité sature 1 équivalent de base et représente 4 volumes d'acide iodhydrique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE GAZEUX.

Il est impossible de préparer l'acide iodhydrique en traitant l'iodure de sodium par l'acide sulfurique, parce qu'il se formerait dans ce cas un mélange d'acide iodhydrique et d'acide sulfureux.

Cet acide est obtenu en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore, qui se transforme ainsi en acide phosphoreux et en acide iodhydrique : $PhI^3 + 3HO = 3HI + PhO^3$. (Gay-Lussac.) La réaction de l'iode sur le phosphore étant très-vive, la préparation de l'iodure de phosphore présente quelques dangers : aussi dispose-t-on l'expérience de telle sorte que la combinaison se fasse lentement et que la vapeur seule de l'iode agisse sur le phosphore humide.

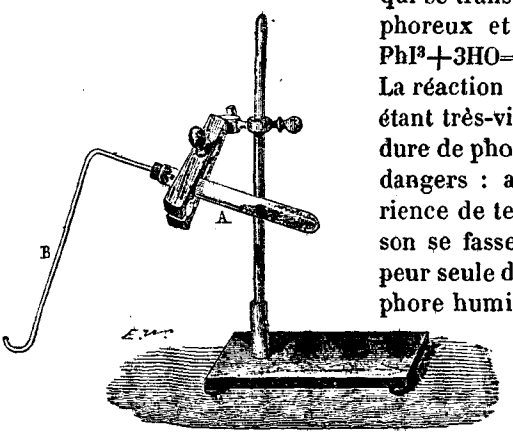


Fig. 261.

L'expérience se fait dans un tube de verre étroit A, fermé à l'une de ses extrémités et portant à l'autre un tube de dégagement B (*fig.* 261); on y place des couches alternatives de phosphore humide, de verre concassé et d'iode. On chauffe légèrement, afin de déterminer la réaction. L'iodure de phosphore ne se produit ainsi qu'en petite quantité à la fois et se trouve décomposé immédiatement par l'eau. L'acide iodhydrique qui se dégage ne peut être recueilli ni sur le mercure qui le décompose, ni sur l'eau qui le dissout. Il est donc nécessaire, comme pour le chlore gazeux, de le faire arriver dans des flacons rem-

plis d'air sec; l'acide iodhydrique, étant plus lourd que l'air, le déplace peu à peu, et finit par remplir complétement les flacons.

Les proportions employées dans les laboratoires pour préparer l'acide iodhydrique sont 1 gramme de phosphore et 8 grammes d'iode ; on n'ajoute que la quantité d'eau nécessaire pour humecter le verre qui sépare le phosphore de l'iode ; si l'on dépassait la proportion de phosphore que nous venons d'indiquer, on produirait de l'hydrogène phosphoré qui se combinerait avec l'acide iodhydrique pour former un corps volatil, cristallisant en cubes parfaitement définis, appelé *iodhydrate d'hydrogène phosphoré*, et qui a pour formule PhH^3,HI.

On peut encore préparer l'acide iodhydrique en faisant chauffer dans un petit ballon un mélange à parties égales d'iode et d'acide hypophosphoreux en dissolution très-concentrée. (F. DARCET.)

Suivant M. Deville, l'appareil le plus simple pour préparer sans danger de grandes quantités d'acide iodhydrique, consiste en une cornue tubulée et bouchée à l'émeri A, au col de laquelle on soude un tube recourbé BC (*fig.* 262). On y introduit d'abord de l'eau, puis successive-

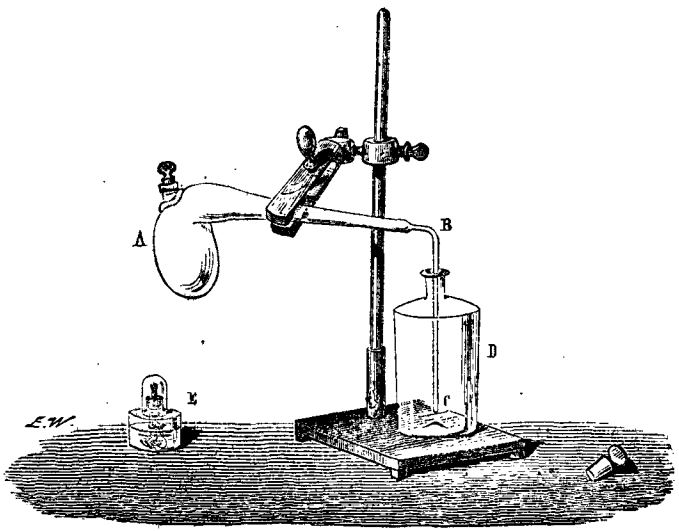


Fig. 262.

ment du phosphore et de l'iode dans les proportions de 1 partie de phosphore pour 12 d'iode. Il ne se dégage d'abord pas de gaz, parce que l'eau l'absorbe à mesure qu'il se forme; mais dès qu'elle est saturée, tout l'iodure de phosphore qui se forme ensuite se décompose en vertu de la réaction suivante :

$$PhI^3 + 3HO = PhO^3 + 3HI.$$

On obtient ainsi un courant régulier de gaz incolore et pur, qu'on fait arriver dans des flacons vides et bien secs D, comme s'il s'agissait de

préparer le chlore. On ne chauffe avec la lampe E que vers la fin de l'opération.

PRÉPARATION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE EN DISSOLUTION.

L'acide iodhydrique en dissolution est obtenu en saturant de l'eau avec le gaz que fournit l'une des méthodes précédentes. Mais on prépare cette dissolution avec plus de facilité en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension de l'iode très-divisé. L'iode décompose l'acide sulfhydrique, s'empare de son hydrogène pour former de l'acide iodhydrique et produit un dépôt de soufre : $I + HS = S + HI$.

On peut dans cette préparation remplacer l'iode par l'iodure de plomb ; il se forme dans ce cas du sulfure de plomb.

L'opération est terminée quand tout l'iode ou l'iodure de plomb a été transformé en acide iodhydrique. On chasse alors l'excès d'acide sulfhydrique qui se trouve dans la liqueur en faisant bouillir la dissolution pendant quelques instants.

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'AZOTE.

IODURE D'AZOTE $AzHI^2$.

L'iode absorbe directement le gaz ammoniac et se change en un liquide brun auquel on a donné la formule $AzHI^2$. Ce composé, traité par l'eau, donne naissance à une poudre noire fulminante qu'on obtient d'une manière plus simple en agitant directement de l'iode avec un excès d'ammoniaque liquide et lavant le précipité avec l'eau.

C'est ainsi que Courtois obtint pour la première fois ce corps fulminant, auquel on a donné le nom d'*iodure d'azote*.

L'iodure d'azote est très-détonant ; toutefois il perd cette propriété quand il se trouve en présence d'un excès d'ammoniaque.

Il se décompose avec explosion lorsqu'on le frotte, même sous l'eau. Quand il est sec, il est presque intangible ; il suffit de le jeter sur l'eau pour le faire détoner. Une légère vibration, une faible élévation de température déterminent sa décomposition. L'iodure d'azote est encore plus dangereux à manier que le chlorure d'azote.

Lorsque l'iodure d'azote est humide, il se décompose lentement à l'air en donnant de l'azote, de l'acide iodique et de l'acide iodhydrique. L'eau bouillante, les dissolutions de potasse, de soude, l'iodhydrate d'ammoniaque le décomposent rapidement. L'acide sulfhydrique, en réagissant sur l'iodure d'azote, produit de l'acide iodhydrique, de l'ammoniaque et un dépôt de soufre.

ANALYSE.

Gay-Lussac attribue à l'iodure d'azote la formule AzI^3, d'après laquelle

ce composé correspondrait au chlorure d'azote $AzCl^3$ et à l'ammoniaque AzH^3. Mais des expériences multipliées ont amené plusieurs chimistes à admettre la présence de l'hydrogène dans ce composé.

Quand on fait détoner, en effet, sous une cloche une petite quantité d'iodure d'azote, il se forme toujours de l'iodhydrate d'ammoniaque que l'on peut recueillir et doser. En opérant sur $0^{gr},05$ d'iodure d'azote sec décomposé de cette manière, M. Marchand obtint des nombres qui lui firent adopter la formule AzH^2I.

M. Bineau fit l'analyse de l'iodure d'azote en dosant séparément l'iode, l'azote et l'hydrogène. En décomposant l'iodure d'azote par une dissolution étendue d'acide sulfhydrique, on le transforme en un mélange d'acide iodhydrique et d'iodhydrate d'ammoniaque. L'iode de l'acide libre est dosé au moyen d'une dissolution alcaline titrée. L'iode total est déterminé à l'état d'iodure d'argent, en ajoutant à la liqueur de l'azotate d'argent. On trouve que cette quantité d'iode est précisément double de la première. La liqueur contenait donc des équivalents égaux d'acide iodhydrique et d'iodhydrate d'ammoniaque.

On précipite l'excès d'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique et l'on sépare le chlorure et l'iodure d'argent ; l'ammoniaque est ensuite précipitée par le chlorure de platine, le poids de ce précipité fait connaître l'azote.

Une dissolution étendue de sulfite d'ammoniaque attaque et dissout l'iodure d'azote; l'iode passe à l'état d'acide iodhydrique. La quantité de sulfite nécessaire pour convertir l'iode total en acide iodhydrique est précisément la moitié de celle que donne le calcul, en supposant que l'iodure ne contienne pas d'hydrogène : il faut donc admettre que ce composé renferme la moitié de l'hydrogène nécessaire pour convertir l'iode total en acide iodhydrique.

M. Bineau a vérifié ces résultats par un grand nombre d'expériences qui lui font adopter définitivement la formule $AzHI^2$.

PRÉPARATION.

L'iodure d'azote est généralement préparé en versant de l'ammoniaque caustique sur de l'iode réduit en poudre fine et laissant les deux corps en contact pendant un quart d'heure environ. L'iode est transformé en une poudre noire qu'on lave avec soin, et qu'on fait sécher sur du papier à filtrer. Cette préparation ne doit être faite que sur de très-petites quantités : quand l'iodure d'azote est encore humide, on le fractionne sur différents papiers pour que les détonations soient moins dangereuses. Chaque papier ne doit contenir que 1 ou 2 centigrammes d'iodure d'azote ; cette quantité est suffisante pour produire une forte détonation par le contact d'une barbe de plume.

On peut encore préparer l'iodure d'azote en dissolvant l'iode dans l'eau régale, et en versant dans la liqueur un excès d'ammoniaque ; le

corps noir qui se précipite est de l'iodure d'azote. (M. MITSCHERLICH.)

Un autre procédé consiste à dissoudre d'abord l'iode dans l'alcool, y verser ensuite de l'ammoniaque et ajouter de l'eau dans la liqueur de manière à déterminer la précipitation de l'iodure d'azote. Ce corps préparé ainsi paraît être beaucoup moins détonant que l'iodure obtenu par les méthodes précédentes. Ainsi on peut le frotter sous l'eau avec une baguette de verre sans qu'il fasse explosion. (SÉRULLAS.)

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE CHLORE

PROTOCHLORURE D'IODE. ICl.

Ce composé est liquide, d'une couleur jaune rougeâtre, d'une consistance oléagineuse; il a une odeur piquante, une saveur faiblement acide et plutôt astringente. Il attire rapidement l'humidité de l'air. L'alcool et l'eau le dissolvent en se colorant en jaune ; l'éther le précipite sans altération de sa dissolution aqueuse. Cette dissolution, soumise à l'action de la chaleur, dégage du chlore et se colore en brun en dissolvant l'iode mis en liberté.

Le protochlorure d'iode peut dissoudre une certaine quantité d'iode, qui s'en sépare quand on le soumet à la distillation.

L'ammoniaque produit avec lui du chlorhydrate d'ammoniaque et le composé fulminant connu sous le nom d'*iodure d'azote*. (M. MITSCHERLICH.)

On obtient le protochlorure d'iode en faisant agir le chlore sur l'iode en excès. Il peut aussi être préparé en distillant un mélange de 1 partie d'iode et de 4 parties de chlorate de potasse. Il se forme de l'iodate et du perchlorate de potasse, et il se dégage de l'oxygène et du chlorure d'iode.

PERCHLORURE D'IODE. ICl^3.

Le perchlorure d'iode est solide et cristallisable, d'une couleur jaune. Il est déliquescent, et répand à l'air des fumées blanches qui rappellent l'odeur du chlore et de l'iode. L'acide sulfurique le précipite de sa dissolution aqueuse. L'alcool et l'éther anhydre décomposent le perchlorure d'iode; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide iodique et du protochlorure d'iode. L'acide iodique reste sous forme d'une poudre blanche. Le perchlorure d'iode se décompose en partie quand on le soumet à la distillation; il dégage une certaine quantité de chlore qu'il reprend lorsque la température s'abaisse. Lorsqu'on dissout dans l'eau le perchlorure d'iode et qu'on sature la dissolution par du carbonate de soude, il se forme du chlorure de sodium et de l'iodate de soude; il se précipite en même

temps une grande quantité d'iode. C'est ce qu'indique l'égalité suivante :

$$5ICl^3 + 18(NaO,CO^2) = 3(NaO,IO^5) + 15NaCl + 2I + 18CO^2.$$

Si l'on fait passer du chlore dans de l'eau qui tient de l'iode en suspension, il se forme d'abord du perchlorure d'iode ICl^3; sous l'influence d'un grand excès de chlore et d'une proportion d'eau considérable, la liqueur se décolore et ne contient plus alors que de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique (*fig.* 263). Mais si l'on ajoute de l'acide sulfurique à cette dissolution, on voit se précipiter du perchlorure d'iode qui se forme de nouveau.

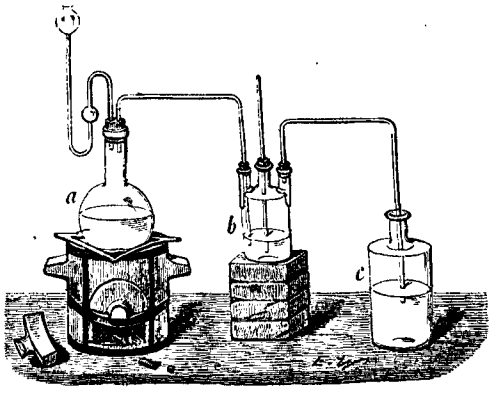


Fig. 263.

a. Ballon d'où se dégage le chlore. — *b.* flacon laveur. *c.* flacon où se forme le perchlorure d'iode.

Le perchlorure d'iode est préparé en soumettant l'iode à l'action d'un courant de chlore sec et en excès.

Ce corps se combine avec certains chlorures métalliques, tels que les chlorures de potassium, de magnésium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Ces composés ont pour formule générale MCl,ICl^3. Ils cristallisent en prismes bien définis, de couleur jaune. Pour les obtenir, on traite directement une dissolution saturée d'un chlorure métallique par le chlorure d'iode ; on ajoute de l'acide chlorhydrique chaud et concentré, qui détermine la cristallisation du sel par le refroidissement. Ils peuvent se produire dans un grand nombre de circonstances, et notamment dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les iodates.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE BROME.

Ces composés sont solubles dans l'eau ; leurs dissolutions décolorent immédiatement le tournesol sans le rougir.

Le protobromure est solide, d'un brun rougeâtre ; il est volatil et peut cristalliser par sublimation. On l'obtient en traitant l'iode en excès par le brôme.

Le perbromure est liquide et d'une couleur encore plus foncée que celle du brôme. On le prépare en faisant agir le brôme en excès sur l'iode.

FLUOR.

ÉQUIVALENT : Fl = 237,50.

On appelle *fluor* ou *phthore* un corps simple qui existe dans un minéral très-répandu dans la nature et connu sous le nom de *spath fluor*. Ampère considéra le premier ce minéral comme une combinaison de calcium avec un corps simple particulier, le *phthore*, analogue au chlore, au brôme et à l'iode. On trouve d'autres fluorures métalliques naturels, le fluorure de fer, par exemple ; mais ils sont beaucoup plus rares que le fluorure de calcium.

Les fluorures naturels ou artificiels présentent, dans l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, de l'analogie avec les chlorures, bromures et iodures. Ainsi les combinaisons qui ont été obtenues cristallisées, dans ces quatre classes de corps, sont isomorphes entre elles. (BERZELIUS.)

Ces combinaisons possèdent cependant certaines propriétés qui les éloignent des chlorures, des bromures et des iodures. Ainsi le fluorure de calcium est presque insoluble dans l'eau; le chlorure, le bromure et l'iodure de calcium sont déliquescents. Les fluorures de baryum, de strontium, de magnésium, d'aluminium, sont insolubles ou à peine solubles ; les chlorures, bromures et iodures formés par les mêmes métaux sont très-solubles. Le fluorure d'argent est soluble dans l'eau ; il paraît inaltérable à la lumière, il est facilement décomposé par la chaleur ; de plus, il paraît retenir toujours de l'eau en combinaison ; le chlorure, le bromure, l'iodure d'argent sont anhydres, insolubles dans l'eau, décomposables par la lumière, inaltérables par la chaleur. Des observations analogues paraissent s'appliquer aux composés du mercure. Ainsi a dissolution d'azotate de protoxyde de mercure n'est pas précipitée par l'acide fluorhydrique, tandis qu'elle donne avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc de protochlorure de mercure.

On a fait de nombreuses tentatives pour isoler le fluor; mais ce corps n'a jamais été obtenu à l'état de pureté.

H. Davy décomposa le fluorure d'argent par le chlore et obtint ainsi du chlorure d'argent. En opérant dans un vase de verre, il se produisit du fluorure de silicium, et dans un vase de platine, du fluorure de platine. Davy imagina de se servir de vases taillés en spath fluor ; il voulait opérer la combustion du fluorure de phosphore dans des appareils de ce genre; mais il ne put donner suite à ce projet.

Dans ces dernières années, M. Knox et ensuite Louyet examinèrent de nouveau la décomposition des fluorures d'argent par le chlore ou par l'iode dans des vases taillés en spath fluor. Louyet conclut de ses expériences que le fluor est gazeux, incolore, d'une odeur très-pénétrante ; qu'il décompose l'eau à la température ordinaire, qu'il attaque très-faiblement le verre ; enfin qu'il agit sur presque tous les métaux, excepté sur l'or et le platine, avec lesquels il ne se combine qu'à l'état naissant : il est probable que le gaz obtenu dans ces circonstances n'était pas du fluor, mais un mélange de chlore, d'oxygène et d'acide fluorhydrique.

M. Knox a tenté de décomposer par la pile de l'acide fluorhydrique liquide placé dans un vase de spath fluor. Il a obtenu un gaz inflammable, ce qui peut s'expliquer en admettant que l'acide sur lequel il a opéré contenait de l'eau.

Les faits suivants sont extraits d'un travail récent entrepris dans le but d'établir la composition encore incertaine des fluorures et d'isoler le fluor. (Frémy.)

Si l'on fait arriver à la température d'un feu de forge de l'oxygène pur et sec, sur du fluorure de calcium placé dans un tube de platine, le fluorure est décomposé, il se dégage un gaz qui attaque fortement le verre et qui paraît être du fluor; il se forme un oxyfluorure qui est beaucoup plus fusible que le fluorure. Le tube de platine est bientôt fondu soit par l'action du fluor déplacé, soit par celle de l'oxyfluorure de calcium qui prend naissance. Il est probable que la chaux qui se forme dans cette réaction agit sur le platine, en présence de l'oxygène, comme le fait la potasse et forme un platinate de chaux fusible. Cette décomposition du fluorure de calcium par l'oxygène, paraît confirmer du reste la constitution du fluorure envisagé comme un composé binaire; en effet, comment l'oxygène pourrait-il agir sur ce corps s'il était un fluate ou un fluorhydrate de chaux.

Le chlore sec, réagissant sur le spath fluor à la température du feu de forge, ne décompose ce corps que très-incomplétement. L'expérience se fait au moyen de l'appareil que représente la figure 264.

Le chlore qui est produit dans le ballon A, est lavé et purifié dans les trois flacons B, C, D, qui contiennent de l'eau, de la potasse et de l'acide sulfurique. Les tubes EF et GH, dont la longueur totale dépasse 2 mètres, sont remplis d'acide phosphorique anhydre, destiné à dessécher le chlore; afin d'éviter l'influence de la vapeur d'eau, les tubes EF et GH ne portent pas de bouchons et communiquent entre eux par des tubes en caoutchouc; l'extrémité H du dernier tube, contenant l'acide phosphorique, entre à frottement dans le tube HI. Ce tube HI est en platine; il contient une petite nacelle M, dans laquelle est placée le fluorure de calcium à décomposer. Le tube est placé dans une construction en briques au-dessus d'une bonne forge; les vapeurs sortent par le tube J qui est également en platine.

Avant de commencer l'expérience et de placer par conséquent la na-

celle de platine dans le tube, on essaye l'appareil en faisant passer du chlore dans le tube de platine chauffé au rouge blanc. Le platine n'est pas sensiblement attaqué par le chlore, et le gaz qui sort par le tube I doit être

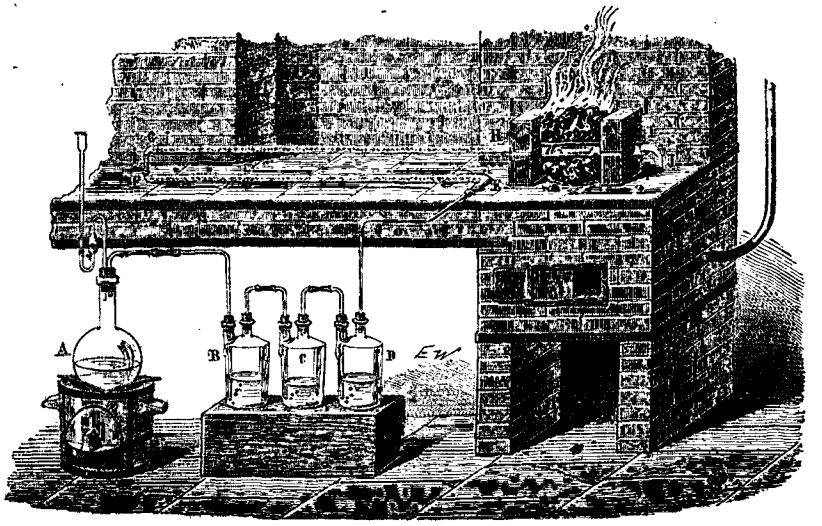


Fig. 264.

entièrement absorbable par la potasse ; il ne contient donc pas d'oxygène. L'expérience a démontré que si le chlore n'est pas entièrement sec on obtient toujours de l'oxygène : cette réaction présente même une grande sensibilité. Ces essais effectués, pour éviter la présence de l'oxygène, on ne commence à chauffer que lorsque l'appareil est rempli entièrement de chlore L'expérience, continuée pendant trois heures, montre que le chlore agit évidemment sur le fluorure de calcium; pendant tout le temps il se dégage un gaz attaquant fortement le verre. Cette décomposition se fait avec une grande lenteur; le résidu contient bien du chlorure de calcium; mais après avoir soumis pendant plusieurs heures 10 gr. de fluorure de calcium, on retrouve dans la nacelle une quantité notable de fluorure non attaqué.

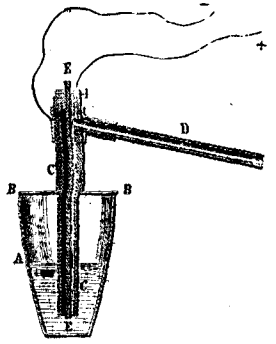


Fig. 265.

A. Creuset en platine. — BB. Couvercle. — CC. Tube en charbon de cornue, fermé à son extrémité supérieure par une rondelle en spath fluor, percée d'un trou par lequel passe une tige en charbon de cornue, E. — CC et E servent d'électrodes. — D. Tube en charbon de cornue, communiquant au tube C et devant donner passage au fluor isolé.

L'action de l'oxygène et du chlore sur les fluorures anhydres, quoique

très-lente et incomplète, démontre donc déjà que ces corps se comportent comme des composés binaires et qu'ils ne contiennent pas d'oxygène : l'emploi de la pile devait donner des résultats plus nets.

En faisant fondre le fluorure de calcium dans un creuset de platine (*fig.* 265), et le soumettant à un courant électrique, on voit se produire dans la masse une vive effervescence, et se dégager, au pôle positif, un corps attaquant le verre, il se dépose en même temps, au pôle négatif, du calcium que l'oxygène transforme rapidement en chaux.

Cette expérience, importante au point de vue théorique, ne permet pas d'étudier les produits de la décomposition du spath fluor, parce que ce sel n'entre en fusion qu'à la température du feu de forge; or, à ce degré de chaleur, les observations sont difficiles à suivre, et en outre le creuset de platine qui contient le fluorure, se trouve attaqué et ne tarde pas à être traversé par le fluorure de calcium en fusion.

D'autres fluorures métalliques plus fusibles ont été soumis à l'influence de la pile, tels que les fluorures d'étain, de plomb et d'argent; mais ici la difficulté provient des appareils : le platine ne peut pas être employé, le métal éliminé, s'alliant au platine, perfore en quelques instants le vase dans lequel l'expérience est faite.

Le fluorure de potassium préparé en calcinant du fluorhydrate de fluorure de potassium, a été également soumis à l'action de la pile. La décomposition de ce sel a été effectuée en maintenant dans une cornue de platine le fluorure en fusion au moyen d'une bonne forge. Un fil de platine, d'un diamètre assez fort, communiquant avec le pôle positif de la pile venait plonger dans le fluorure en fusion, tandis que les parois de la cornue se trouvaient en rapport avec le pôle négatif.

En mettant l'expérience en activité, le fluorure se décompose rapidement; le fil de platine qui plonge dans le fluorure est attaqué par le fluor, s'use et se transforme momentanément en fluorure de platine, que l'on retrouve dans la cornue après l'expérience.

Il se dégage, par le col de la cornue de platine, un gaz odorant qui décompose l'eau en produisant de l'acide fluorhydrique, et qui déplace l'iode contenu dans les iodures : ce gaz paraît être le fluor. Mais l'usure du conducteur de platine et la solidification du fluorure de potassium projeté continuellement sur les parois de la cornue viennent mettre fin, au bout d'un temps assez court, à cette expérience intéressante. Néanmoins, en tenant compte des propriétés du gaz qui se produit dans cette expérience, en reconnaissant que le corps qui se rend au pôle positif attaque le platine à la manière du chlore, du soufre et du phosphore, on peut avancer, qu'au moyen de la pile, le radical contenu dans les fluorures a été isolé, et que ce corps paraît identique avec celui qui a été obtenu en décomposant, sous l'influence d'une température très-élevée, certains fluorures par l'oxygène et le chlore.

Il résulte donc des faits qui précèdent : 1° que les fluorures se comportent, dans toutes leurs réactions, comme des composés binaires qui

ne contiennent pas d'oxygène ; 2° que les expériences qui ont été faites pendant longtemps sur les fluorures hydratés dans le but d'isoler le fluor, n'ont donné que des mélanges d'acide fluorhydrique et d'oxygène ; 3° que le chlore et l'oxygène réagissent lentement au rouge sur les fluorures anhydres et donnent un corps qui paraît être le fluor ; 4° qu'en faisant passer un courant électrique dans des fluorures anhydres en fusion, il se dégage au pôle positif un corps qui décompose le verre, qui attaque le platine et forme un fluorure de platine que la chaleur détruit ensuite. Ce corps, isolé par le courant électrique, se comporte donc comme un véritable métalloïde.

Il reste sans doute des expériences à faire pour compléter ces essais sur l'isolement du fluor ; mais les faits qui viennent d'être analysés nous paraissent de nature à faire avancer cette intéressante question.

COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE FLUORHYDRIQUE. HFl.

H.....	12,50.....	5,00
Fl.....	237,50.....	95,00
	250,00	100,00

On donne le nom d'*acide fluorhydrique* ou *phthorhydrique* à l'acide que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le spath fluor.

PROPRIÉTÉS.

L'acide fluorhydrique est gazeux, incolore et très-soluble dans l'eau, comme l'acide chlorhydrique.

L'acide fluorhydrique hydraté, lorsqu'il est aussi concentré que possible, est un liquide incolore qui répand à l'air des fumées blanches épaisses. Il entre en ébullition vers 20° ; il n'a été congelé par aucun froid. Sa densité est 1,06.

Une goutte de cet acide que l'on jette dans l'eau s'y dissout en faisant entendre un sifflement comparable à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau.

Quand on soumet à la distillation de l'acide fluorhydrique très-dilué, le point d'ébullition s'élève jusqu'à 120° ; l'acide qui passe alors dans le récipient est en hydrate à proportions définies représenté par la formule HFl,4HO. La densité de cet hydrate est 1,15 environ; elle est donc supérieure à celle de l'acide au maximum de concentration. (M. Bineau.)

L'acide fluorhydrique concentré est un des corps les plus corrosifs que l'on connaisse : une petite quantité de cet acide qui tombe sur la peau produit au bout de quelque temps une ampoule douloureuse accompa-

gnée d'accès de fièvre; la cicatrisation de cette brûlure est toujours très-lente.

Les métalloïdes sont en général sans action sur l'acide fluorhydrique, excepté le bore et le silicium qui n'a pas été calciné. Tous les métaux, excepté le mercure, l'argent, l'or, le platine et le plomb, décomposent l'acide fluorhydrique, s'emparent du fluor et mettent l'hydrogène en liberté. Le potassium produit une explosion, avec dégagement de lumière, au contact de l'acide concentré.

Lorsqu'on fait arriver lentement sur du potassium les vapeurs d'acide fluorhydrique concentré qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur le spath fluor, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient une dissolution de fluorure de potassium. Cette expérience prouve donc que l'acide fluorhydrique concentré contient de l'eau. (GAY-LUSSAC et THENARD.)

La réaction la plus remarquable de l'acide fluorhydrique est celle qu'il exerce sur la silice, et en général sur tous les corps qui contiennent du silicium. A la température ordinaire, l'acide fluorhydrique décompose la silice pour former de l'eau et un corps gazeux appelé *fluorure de silicium* ou *acide fluosilicique*. C'est sur cette réaction qu'est fondée la gravure sur verre par l'acide fluorhydrique. En recouvrant une lame de verre d'une couche de cire, qu'on enlève à certains endroits avec un instrument d'acier, puis en appliquant sur le verre, au moyen d'un pinceau, de l'acide fluorhydrique étendu, les parties du verre qui ont été mises à découvert se trouvent profondément corrodées par l'acide. On emploie quelquefois, dans la gravure sur verre, au lieu d'acide fluorhydrique en dissolution, la vapeur de cet acide. On place la lame de verre au-dessus d'une boîte de plomb qui contient un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique qu'on chauffe modérément. Les traits ainsi obtenus sont opaques; avec l'acide liquide ils sont transparents. Nous donnons plus loin l'appareil qui est employé dans cette opération.

On utilise souvent dans l'analyse l'action de l'acide fluorhydrique sur les substances siliceuses pour attaquer les silicates, qui résistent à l'action de presque tous les acides.

L'acide qui provient de la réaction de l'acide sulfurique sur le spath fluor, contient toujours de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, de l'acide hydrofluosilicique, etc. Louyet essaya de déshydrater cet acide, en le soumettant à l'action de l'acide phosphorique anhydre, mais il y a tout lieu de croire que le gaz obtenu par Louyet était impur, et que le gaz fumant et sans action sur le verre, comme l'annonçait le chimiste belge, contenait une grande quantité de fluorure de silicium.

Le procédé suivant donne des résultats très-satisfaisants. Le corps qui sert de base à cette préparation est le *fluorhydrate de fluorure de potassium*. (FREMY.)

Ce sel peut être obtenu avec une grande facilité en versant de l'acide fluorhydrique dans le fluorure neutre de potassium, qui a été produit en

saturant l'acide fluorhydrique par du carbonate de potasse : dans ce cas, il n'est pas pur et contient de l'hydrofluosilicate de potasse que l'on sépare au moyen de quelques cristallisations.

Le fluorhydrate de fluorure de potassium est desséché d'abord entre des doubles de papier non collé, ensuite sous le récipient de la machine pneumatique, puis à l'étuve : il peut servir alors à la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre.

Le sel bien desséché est introduit dans une petite cornue en platine, qui communique avec un récipient également en platine, plongeant dans un mélange réfrigérant; avant de mettre le col de la cornue en rapport avec le récipient, il faut avoir soin de chauffer fortement le sel afin de chasser les dernières traces d'humidité, et ne recueillir l'acide fluorhydrique que lorsqu'une partie du sel a été décomposée.

Les analyses que l'on doit à Berzelius, confirmées par des déterminations ultérieures, démontrent que le fluorhydrate de fluorure de potassium est anhydre et qu'il peut être représenté par la formule :

$$HFl, KFl.$$

On comprend donc, que le fluorhydrate de fluorure de potassium, calciné dans un vase de platine, puisse donner l'acide fluorhydrique pur.

L'acide fluorhydrique anhydre, obtenu par cette méthode, est gazeux à la température ordinaire, mais condensable, par un mélange de glace et de sel, en un liquide très-fluide, agissant sur l'eau avec une grande énergie, et répandant à l'air des fumées blanches dont l'intensité ne peut être comparée qu'à celle du fluorure de bore.

Dans cet état, l'acide fluorhydrique attaque le verre rapidement : il diffère donc de celui indiqué par Louyet.

L'acide fluorhydrique anhydre peut encore être obtenu en décomposant dans un tube de platine du fluorure de plomb par de l'hydrogène pur et sec. L'acide produit par cette méthode présente tous les caractères de celui qui provient de la calcination du fluorhydrate de fluorure de potassium.

L'acide fluorhydrique chimiquement pur peut être employé avec avantage dans plusieurs réactions chimiques. Ainsi, il convient particulièrement à la préparation de l'eau oxygénée ; dans son action sur le bi-oxyde de baryum, il ne laisse pas dans la liqueur ces composés siliceux dont on ne peut éviter la présence lorsqu'on emploie l'acide fluorhydrique brut, et qui s'opposent à la concentration de l'eau oxygénée : on obtient facilement, par cette méthode, de l'eau oxygénée détonant avec l'oxyde d'argent.

Lorsqu'on étudie avec soin les propriétés de l'acide fluorhydrique, il est impossible de ne pas reconnaître que cet acide tend plutôt à se rapprocher des oxacides que des hydracides, et on comprend qu'il ait porté longtemps le nom d'*acide fluorique*. Il n'existe, du reste, aucune expérience rigoureuse qui démontre, d'une part, que l'acide fluorhy-

drique n'est formé que de fluor et d'hydrogène, et, de l'autre, que le spath fluor est réellement un composé binaire, ne contenant que du calcium et du fluor; il ne faut pas oublier que, dans ce composé, le calcium a seul été déterminé, et que le nombre 237,50, qui représente l'équivalent du fluor, pourrait exprimer les quantités de fluor, d'hydrogène et d'oxygène, contenues dans le spath fluor considéré comme *fluate* ou comme un fluorhydrate de chaux. En un mot, la composition du spath fluor est soumise à toutes les incertitudes que présente toujours la constitution des corps composés dans lesquels un seul élément a été déterminé directement.

A défaut de démonstration rigoureuse, il a fallu chercher de nouvelles analogies entre l'acide fluorhydrique et les autres hydracides, et comparer les fluorures avec les chlorures, bromures, iodures, etc.

On sait, d'abord, que le dégagement d'hydrogène que l'on constate dans la réaction d'un métal sur l'acide fluorhydrique ou sur un fluorhydrate de fluorure ne peut rien apprendre sur la constitution de ces composés.

Ainsi, le fluorhydrate de fluorure de potassium, chauffé avec du zinc ou du fer, dégage de l'hydrogène; mais cette réaction ne démontre pas que ce sel ait pour formule:

$$HFl, KFl;$$

car le dégagement d'hydrogène aurait lieu de la même manière, si le sel était représenté par les formules suivantes :

$$2(FlO), KO, HO; \qquad HFl, HFl, KO.$$

Les mêmes considérations s'appliquent à la réaction des oxydes sur l'acide fluorhydrique ou sur les fluorures acides; la production de l'eau peut s'interpréter dans les deux hypothèses, qui consistent à considérer l'acide du spath fluor comme un hydrate ou bien comme un oxacide pouvant former avec certaines bases, des sels acides et hydratés.

Les expériences analytiques ne permettant pas de résoudre directement les questions qui se rapportent à la constitution de l'acide fluorhydrique, il a été soumis aux épreuves qui caractérisent les hydracides.

A ce point de vue, les deux expériences suivantes ont quelque valeur.

1° Les oxacides et les hydracides en dissolution dans l'eau éprouvent, sous l'influence d'un courant électrique, des décompositions différentes.

Dans le premier cas : l'eau qui tient en dissolution l'oxacide se décompose, mais en général, les éléments qui constituent l'oxacide ne se séparent pas. Il n'en est pas de même de l'hydracide : ainsi, quand on soumet à l'action de la pile une dissolution d'acide chlorhydrique, l'eau se décompose d'abord, mais ensuite les éléments de l'hydracide se séparent, et on recueille de l'hydrogène à un pôle, et à l'autre du chlore contenant toujours un peu d'acide hypochloreux.

En faisant passer un courant électrique très-énergique dans une dis-

solution concentrée d'acide fluorhydrique; l'eau est d'abord décomposée, et ensuite le gaz fluorhydrique, résistant à l'action du courant électrique, se dégage en produisant des vapeurs blanches très-épaisses.

2° Certains oxydes formés par les métaux peu oxydables, tels que l'or, le platine, etc., agissent différemment sur les oxacides et sur les hydracides. Ainsi, les oxacides ne se combinent, dans aucun cas, avec l'acide aurique; tandis que les hydracides s'unissent immédiatement avec cet oxyde métallique.

L'acide fluorhydrique soumis à cette nouvelle épreuve se comporte comme un oxacide, n'exerçant aucune action sur l'acide aurique : que l'acide aurique soit mis en digestion avec l'acide fluorhydrique concentré, ou que les deux corps soient mis en présence à l'état naissant, c'est-à-dire en précipitant une dissolution de fluorure d'argent par du bichlorure d'or.

Si ces deux expériences ne démontrent pas que l'acide retiré du fluorure de calcium soit un oxacide, elles prouvent au moins que cet acide ne se comporte pas dans ses réactions comme les hydracides ordinaires, et qu'en le considérant comme un composé de fluor et d'hydrogène, l'affinité réciproque de ces deux corps s'oppose aux phénomènes de décomposition qui caractérisent les autres acides formés par la combinaison d'un corps simple avec l'hydrogène. (FREMY.)

ANALYSE.

L'analyse de l'acide fluorhydrique se fait d'une manière indirecte. On transforme complétement un poids connu de spath fluor en sulfate de chaux, au moyen de l'acide sulfurique; on calcine pour chasser l'excès d'acide, on pèse le sulfate, et sa composition, qui est connue, permet de calculer la quantité de calcium qu'il contient. En admettant que le spath fluor n'est formé que de calcium et de fluor, on a donc par différence le poids du fluor qui a été transformé en acide fluorhydrique.

D'après la composition du sulfate de chaux, on peut représenter ainsi la réaction :

$$CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HFl.$$

Si p est le poids du calcium déterminé comme il vient d'être dit, on aura le poids x de l'hydrogène qui s'est combiné avec le fluor en posant la proportion : $Ca : p :: H : x$, qui donne x, H et Ca représentant des nombres connus.

On trouve, par cette méthode, que 100 parties d'acide fluorhydrique contiennent 5,00 d'hydrogène et 95,00 de fluor.

Par analogie avec les hydracides formés par le chlore, le brôme et l'iode, on admet que l'acide fluorhydrique résulte de la combinaison de volumes égaux de fluor et d'hydrogène unis sans condensation; que son équivalent est représenté par 4 volumes, et qu'il se compose de 1 équivalent d'hydrogène et de 1 équivalent de fluor.

Toutefois, le fluor n'étant pas connu à l'état de liberté, on ne peut indiquer que d'une manière hypothétique le volume de fluor qui entre dans l'acide fluorhydrique.

Nous avons admis le nombre 237,50 pour l'équivalent du fluor ; cet équivalent déterminé par Louyet a été vérifié par M. Dumas.

PRÉPARATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE HYDRATÉ.

Les détails relatifs à la préparation de l'acide fluorhydrique hydraté ont été donnés en 1810 par Gay-Lussac et Thenard.

L'acide fluorhydrique se prépare en traitant le spath fluor par l'acide sulfurique concentré et récemment bouilli :

$$CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HFl.$$

L'opération ne peut être faite dans une cornue de verre, qui serait attaquée par l'acide fluorhydrique : on emploie ordinairement un appareil distillatoire de plomb, ou mieux de platine, qui se compose d'une cornue pouvant se démonter en deux parties A et B (*fig.* 266).

On introduit en A du spath fluor pulvérisé sur lequel on verse 3 parties d'acide sulfurique monohydraté.

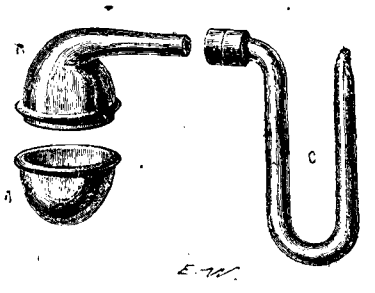


Fig. 266.

Pour que le spath fluor soit attaqué complétement par l'acide sulfurique, il est indispensable de le réduire en poudre très-fine ; on doit même le soumettre préalablement à une calcination au rouge pour le rendre plus facilement attaquable.

On recouvre la cornue de son chapiteau B en appliquant sur la jointure un lut gras ou un lut composé de pâte de porcelaine et de farine de graine de lin, et l'on adapte au col de la cornue un récipient de plomb C qui plonge dans de l'eau froide ou mieux dans de la glace (*fig.* 267).

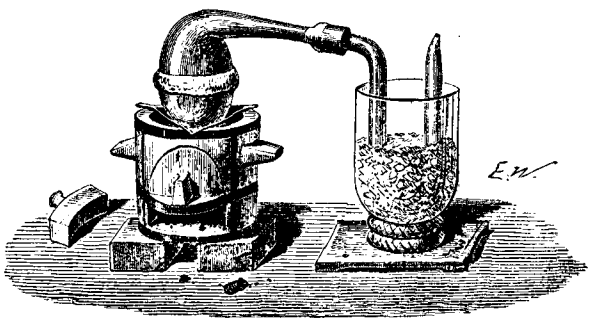


Fig. 267.

En élevant la température à 130° environ, on détermine la décomposition du spath fluor par l'acide sulfurique et la volatilisation de l'acide fluorhydrique qui se condense dans le récipient C : pour faciliter cette condensation on ajoute dans le récipient quelques

grammes d'eau distillée ; mais cette addition ne doit être faite que dans les cas où l'on ne se propose pas de préparer un acide très-concentré.

Si le spath fluor et l'acide sulfurique employés pour préparer l'acide fluorhydrique étaient purs, l'acide serait lui-même pur et incolore; mais le spath fluor et l'acide sulfurique du commerce contiennent souvent des corps étrangers qui altèrent la pureté de l'acide fluorhydrique.

Il existe dans le spath fluor des sulfures qui produisent, sous l'influence des acides, un dépôt de soufre qui donne à l'acide fluorhydrique un aspect laiteux.

Le spath fluor est mélangé, le plus souvent, avec des matières siliceuses qui produisent avec l'acide fluorhydrique une certaine quantité d'acide hydrofluosilicique. On constate la présence de celui-ci au moyen d'un sel de potasse qui forme dans la dissolution d'acide fluorhydrique impur un précipité blanc et gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse.

Le spath fluor contient aussi quelquefois des chlorures qui donnent naissance à de l'acide chlorhydrique, que l'on retrouve en dissolution dans l'acide fluorhydrique.

Enfin, une certaine quantité d'acide sulfurique se trouvant entraînée pendant la distillation, et cet acide étant le plus souvent nitreux, l'acide fluorhydrique contient quelquefois des traces d'acide sulfurique et d'acide azotique.

L'acide fluorhydrique préparé en distillant du spath fluor avec l'acide sulfurique du commerce peut donc contenir du soufre en suspension, et, de plus, des acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, hydrofluosilicique.

Lorsqu'un spath fluor contient une quantité considérable de silice, on doit le traiter à froid par l'acide sulfurique concentré qui donne naissance à du fluorure du silicium gazeux : lorsque le mélange ne répand plus à l'air de fumées blanches, on peut admettre que la silice s'est transformée complétement en fluorure de silicium, et soumettre alors le mélange à la distillation, qui donnera de l'acide fluorhydrique sensiblement pur. (M. H. Rose.)

On obtient un acide entièrement pur en décomposant par l'acide sulfurique pur un fluorure obtenu artificiellement, dont la pureté a été préalablement constatée. L'acide fluorhydrique doit être conservé dans des flacons de plomb, ou mieux de platine ou d'or.

M. Kuhlmann a essayé de préparer l'acide fluorhydrique en décomposant le spath fluor par l'acide chlorhydrique gazeux ; mais l'acide ainsi obtenu contient beaucoup d'acide chlorhydrique.

ÉTAT NATUREL.

Le fluor n'existe pas dans la nature à l'état libre, mais à l'état de combinaison dans les fluorures. Les plus abondants sont le spath fluor, (fluorure de calcium, CaFl), et la cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium, Al^2Fl^3,3NaFl).

Il résulte d'un travail sur la diffusion du fluor que ce corps existe : dans le sang, en très-petites quantités ; dans l'urine ; dans les os : d'après les nouveaux moyens d'investigation, il existerait à peine 5 centigrammes de fluorure de calcium dans 1 kilogramme de substance osseuse.

Les sources où l'organisme animal puise le fluor sont :

Les eaux potables ;

Les substances végétales : les unes et les autres le contiennent en proportions tellement faibles, que, pour en obtenir des traces, il faut opérer sur 1 kilogramme au moins de cendres, et sur le produit de l'évaporation de plusieurs mille litres d'eau.

L'organisme peut aussi emprunter du fluor aux eaux minérales qui contiennent toutes des fluorures en proportions notables, si on les compare aux eaux potables.

Cette circonstance pourrait expliquer l'efficacité de certaines eaux minérales faiblement minéralisées, telles que les eaux de Plombières, de Mont-Dor, de Soultz-Baden, etc.

L'eau de la Seine prise à Paris, l'eau du Rhin prise à Strasbourg, sont de celles qui renferment le moins de fluor.

Parmi les eaux fluviales de France riches en fluorures on peut citer celle de la Somme prise à Amiens.

Les diverses eaux minérales ne sont pas également riches en fluorures ; les plus riches de celles qui ont été examinées sont : l'eau de Contrexeville, d'Antogast, de Rippoldran, de Geilnau et de Châtenois (Bas-Rhin). Un litre de ces eaux suffit pour donner des marques non équivoques de la présence du fluor.

Au contraire, l'eau de l'Océan n'en contient pas en proportions sensibles. Ce fait établit une différence bien tranchée entre cette eau et les eaux minérales qui ont de l'analogie avec l'eau de la mer.

En résumé, on trouve le fluorure de calcium dans toutes les eaux qui renferment du bicarbonate de chaux ; les roches et les minéraux qui se sont formés par voie de sédiment paraissent contenir du fluor. (M. J. Nicklès.)

DOSAGE DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

L'acide fluorhydrique étendu colore en jaune le papier de Fernambouc, et si l'on humecte avec l'eau un papier de Fernambouc qui a été exposé aux vapeurs de l'acide fumant, il devient immédiatement jaune. La réaction de l'acide fluorhydrique étendu sur ce papier le caractérise de quelques autres acides, comme l'acide sulfurique étendu, l'acide azotique, l'acide arsénique et l'acide borique ; il n'y a que l'acide phosphorique et l'acide oxalique qui présentent la même réaction. (Bonsdorf.)

L'acide fluorhydrique se distingue de tous les autres acides en ce

qu'il attaque fortement le verre ; il ne peut donc pas être confondu avec eux. Les fluorures simples et composés, traités par l'acide sulfurique, peuvent être facilement reconnus à l'action corrosive qu'ils exercent sur le verre, et se distinguent ainsi de toutes les autres substances.

Des recherches récentes ont prouvé que le verre peut être également corrodé par les vapeurs d'acide sulfurique ; il vaut donc mieux, pour reconnaître un fluorure, exposer des lames de cristal de roche.

L'acide sulfurique contient aussi très-souvent de l'acide fluorhydrique qui peut induire en erreur. Voici le procédé qui a été indiqué pour préparer de l'acide sulfurique propre à la recherche du fluor.

Dans une capsule en porcelaine ou dans la panse d'une cornue privée de son col, on introduit l'acide sulfurique impur ; et on l'étend de 2 fois son volume d'eau. Le vase, placé dans un bain de sable, est chauffé jusqu'à ce que l'on remarque un léger mouvement dans l'intérieur du liquide, ou encore jusqu'à ce que la main ne puisse supporter le contact de la partie du vase qui sort du bain. On remplace l'eau à mesure qu'elle s'évapore et on ne laisse le liquide se concentrer que quand on juge que l'opération est terminée, ce qui exige ordinairement deux jours. Cet acide ne peut être considéré comme bon qu'après avoir été essayé en le chauffant avec le tiers de son poids dans un creuset de platine, qu'on recouvre d'une plaque de cristal de roche recouverte de cire, sur laquelle on trace des figures régulières, afin que si plus tard elles apparaissent on soit certain de leur production. (M. Nicklès.)

Lorsque l'acide fluorhydrique est à l'état libre dans une solution, le meilleur moyen de le doser consiste à le précipiter sous la forme de fluorure de calcium. Dans ce but on mélange à la solution un excès suffisant de carbonate de soude, puis on ajoute du chlorure de calcium aussi longtemps qu'il se produit un précipité. Ce précipité est un mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux ; on le laisse déposer et on le lave d'abord par décantation, puis sur le filtre. Après dessiccation, on le calcine dans un creuset de platine, et on le traite ensuite, dans une capsule, par de l'eau et un léger excès d'acide acétique. Il faut alors évaporer le tout au bain-marie et chauffer le résidu tant qu'il exhale l'odeur de l'acide acétique ; on a ainsi un mélange de fluorure de calcium et d'acétate de chaux que l'on reprend par l'eau chaude pour dissoudre l'acétate. Le résidu de fluorure de calcium doit être recueilli et lavé sur le filtre, puis desséché, calciné et pesé. La présence des chlorures et des azotates ne s'oppose pas à la détermination du fluor par ce procédé. (M. H. Rose.)

Il est nécessaire de calciner le mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux avant de le traiter par l'acide acétique ; sans cette précaution, le fluorure de calcium s'échapperait par les pores du filtre, et la liqueur passerait laiteuse. (M. Chancel.)

USAGES DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

On emploie l'acide fluorhydrique pour la gravure sur verre. Si l'on veut, par exemple, graver un tube de verre, on commence par le recouvrir d'un vernis (4 parties de cire jaune et 1 partie de térébenthine ordinaire), puis, à l'aide d'une pointe d'acier, on trace les divisions sur le vernis, de manière à mettre le verre à nu dans les parties que l'on veut attaquer, et l'on y dépose avec un pinceau, de l'acide fluorhydrique étendu.

M. R. Bunsen se sert des appareils suivants pour opérer la division et la gravure des tubes gradués (*fig.* 268 *et* 269).

Dans la rigole *aa* (*fig.* 270), se trouve une division étalon *bb*, gravée sur un tube de verre très-dur, le tube est maintenu par une règle en laiton qu'on applique contre la division, à l'aide des vis *c*, *c*, *c*, *c*, *c*, de manière que la convexité du verre fasse encore saillie au-dessus du bord de la règle. Le tube *dd* qui doit recevoir la division est fixé d'une manière analogue dans le prolongement de la rigole, au moyen de deux règles *e*, *e*, dont l'écartement est de quelques millimètres. L'intervalle compris entre les deux règles, met à nu la partie qui doit recevoir la division. Quant à celle du tube normal, elle doit être assez profondément gravée pour pouvoir être rapportée avec facilité sur toute espèce de tube préalablement enduit d'une couche de cire. On emploie à cet effet un compas particu-

Fig. 268. *Fig.* 269.

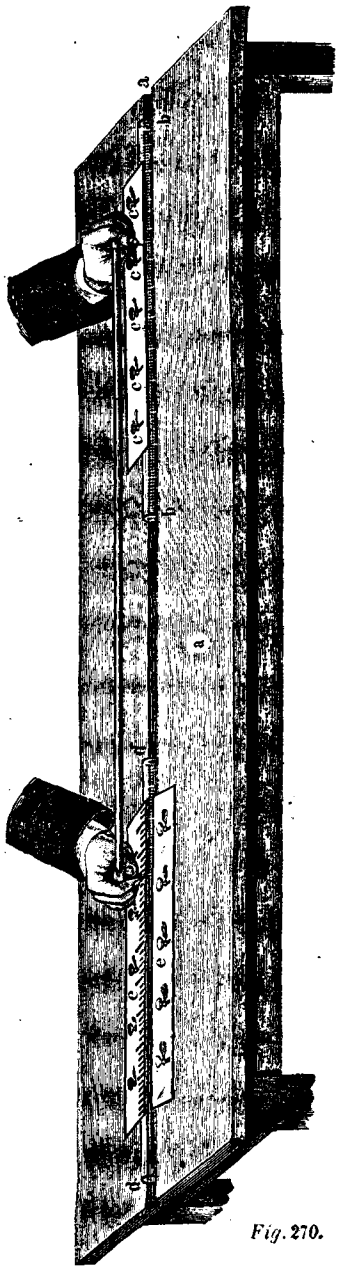


Fig. 270.

lier : c'est une canne portant un canif à l'une de ses extrémités, et à l'autre une pointe qui s'applique successivement dans chaque trait de la division étalon. Au moyen de cet instrument, l'opération s'exécute avec autant de rapidité que d'exactitude, car, guidé par le toucher ou l'ouïe, il est facile de faire glisser d'un trait de la division étalon sur le suivant, la pointe du compas, qui, légèrement pressée par le pouce et l'index de la main gauche, s'applique constamment contre la règle du tube normal. En opérant ainsi, on arrive facilement, après quelque exercice, à rapporter avec une grande exactitude de 50 à 60 divisions par minute, sans regarder la division étalon. La longueur des traits est déterminée par l'écartement des règles *e,e*, qui s'appliquent contre le tube à diviser. Quant aux prolongements des traits destinés à marquer les demi-centimètres et les centimètres entiers, ils sont obtenus à l'aide d'entailles pratiquées dans le bord de l'une des règles, et qu'il faut avoir soin, dès le commencement de l'opération, de mettre en coïncidence avec les divisions du tube étalon. Comme le contact des règles avec les couches de cire pourrait mettre à nu la surface du verre dans le voisinage de la division, on soude sur chacune de ces règles, à quelques millimètres de leur bord, une mince bande métallique qui s'applique contre le tube à quelque distance de la division, à une place où la couche de cire peut être endommagée sans inconvénient.

L'instrument ainsi divisé est soumis à l'influence de l'acide fluorhy

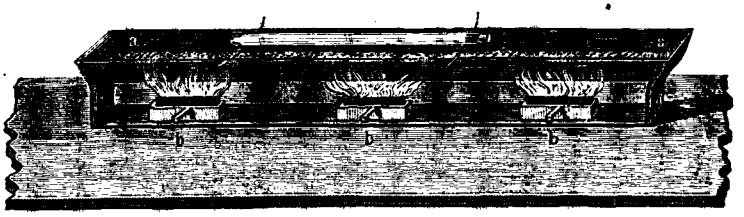


Fig. 271.

drique gazeux, dégagé dans une auge en plomb *aa* (*fig.* 271), par l'action de l'acide sulfurique concentré sur une couche de spath fluor en poudre. On chauffe cette auge en plusieurs endroits au moyen des lampes à alcool *b,b,b*, jusqu'à ce que l'acide fluorhydrique commence à se dégager, puis on retire les lampes et on couche le tube sur l'auge en le recouvrant d'une feuille de papier : 3 à 15 minutes d'exposition aux vapeurs acides suffisent en général, selon la dureté du verre. Les traits n'acquièrent toute la netteté désirable qu'autant que les vapeurs d'acide fluorhydrique sont exemptes d'eau; on arrive aisément à ce résultat par l'emploi d'un grand excès d'acide sulfurique. Pour s'assurer si l'opération est terminée, on examine avec l'ongle la profondeur des traits inférieurs qu'on peut sacrifier sans inconvénient pour l'usage ultérieur de l'instrument. La division devient encore plus belle si l'on n'a point re-

cours à la chaleur, et si l'on expose simplement le tube pendant quelques heures à l'action du mélange froid. (M. R. Bunsen.)

Les plaques de verre peuvent également être gravées par l'acide fluorhydrique en dissolution, ou mieux par l'acide fluorhydrique gazeux, qui est toujours préférable lorsque les parties du verre qui doivent être mises à nu sont très-déliées.

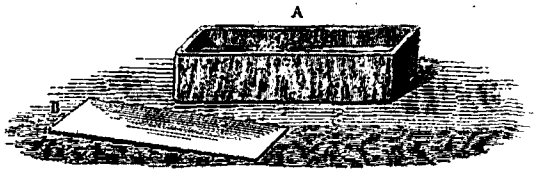


Fig. 272.

On place la plaque à graver B au-dessus d'une auge en plomb A (*fig.* 272), contenant un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique.

COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LE BROME

ET AVEC L'IODE.

Quand on fait arriver dans de l'eau qui tient de l'iode en suspension le produit de la réaction de 6 parties d'acide sulfurique concentré, 3 parties de spath fluor et 1 partie de peroxyde de manganèse, on forme un dépôt de paillettes cristallines qu'on pourrait prendre pour de l'iodure de plomb ; mais, quoique l'on opère dans un appareil de plomb, ce composé ne contient pas de traces de plomb, et doit être considéré comme un fluorure d'iode. On obtient de la même manière un fluorure de brôme, qui est très-soluble et qui ne donne point de cristaux. (M. Leeson.)

SOUFRE

ÉQUIVALENT : S = 200,00.

PROPRIÉTÉS.

Le soufre est un corps solide à la température ordinaire, d'un jaune clair particulier, insipide, inodore, acquérant par le frottement une odeur caractéristique, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, et en général dans les huiles grasses et dans les huiles essentielles. Il est beaucoup plus soluble dans le sulfure de carbone : 100 parties de ce liquide dissolvent à chaud 73 parties de soufre et 38 parties à la température ordinaire.

Le soufre est très-friable : un bâton de soufre que l'on tient à la main se brise en produisant un craquement particulier qui résulte de la dilatation inégale de ses molécules.

Ce corps prend par le frottement l'électricité résineuse ou négative.

Sa densité est représentée par le nombre 2,087.

Le soufre entre en fusion à la température de 110° et en ébullition à 460°. Sa volatilité permet de le débarrasser aisément par la distillation des substances étrangères qu'il peut contenir.

M. Brame a fait l'étude microscopique des dépôts que la vapeur de soufre forme en se condensant sur les corps froids ; il a reconnu que le soufre peut prendre la forme d'*utricules*, c'est-à-dire de globules plus ou moins réguliers, dont l'extérieur est formé d'une pellicule molle, tandis que l'intérieur est liquide. Ces utricules peuvent atteindre des dimensions de plusieurs millimètres ; ils conservent quelquefois l'état liquide pendant un temps très-long. M. Brame a observé des phénomènes analogues sur plusieurs autres vapeurs, et notamment sur celles du sélénium, de l'iode, du phosphore et de l'acide arsénieux.

La densité de vapeur du soufre est égale à 6,654 ; elle a été déterminée à 500° par M. Dumas, qui de plus a constaté les modifications que subit le soufre entre son point de fusion et son point de volatilisation.

D'après M. Bineau, la densité de vapeur du soufre est égale à 2,218 si on la détermine à 1000°.

Le soufre fondu à 110° présente l'aspect d'un liquide jaune clair, transparent et mobile, et donne, par le refroidissement, du soufre à l'état solide et coloré en jaune, tel qu'il était avant la fusion.

En élevant graduellement la température du soufre, on reconnaît qu'entre 140° et 150° il prend une teinte d'un jaune foncé ; à 190° une

teinte orangée ; il acquiert alors une consistance visqueuse ; à 260°, il devient brun : à cette température, sa viscosité est telle que le ballon dans lequel la fusion s'est opérée peut être renversé sans que le soufre s'écoule.

En continuant à élever la température, on voit le soufre reprendre quelque fluidité. Si, à ce moment, on le refroidit brusquement en le versant dans de l'eau froide, il reste pâteux, transparent, conserve sa couleur brune et prend une élasticité comparable à celle du caoutchouc, ce qui permet de l'étirer en longs fils. Ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que le soufre mou reprend sa couleur jaune et sa dureté primitives.

Cette transformation est d'autant plus lente que le soufre a été *trempé* à une température plus élevée ; elle se fait toujours de l'intérieur à l'extérieur. Pendant que le soufre mou repasse à l'état ordinaire, sa densité, qui n'est que 1,92, augmente peu à peu jusqu'à ce qu'elle atteigne le nombre 2,06.

Certains échantillons de soufre mou présentent une couleur rouge qui

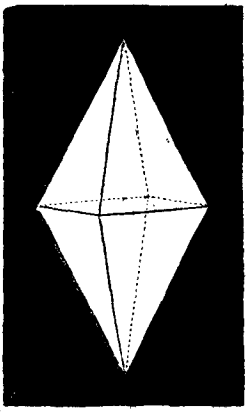


Fig. 273.

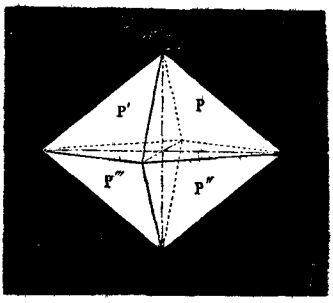


Fig. 274.

persiste après la fusion et la cristallisation. La dissolution de ce sou rouge dans le sulfure de carbone laisse déposer d'abord des octaèdres appartenant au quatrième système (*fig.* 273 et 274), et ensuite des cristaux prismatiques qui se rapportent au cinquième système (*fig.* 275).

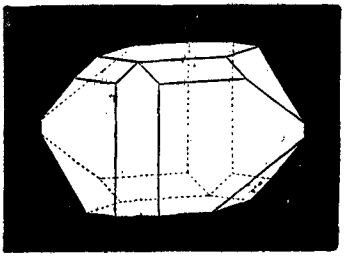


Fig. 275.

A la température ordinaire, la quantité d'essence de térébenthine qui dissout dans l'espace de 24 heures 100 parties de soufre ordinaire, en dissout 162 de soufre mou. Ainsi les rapports de solubilité des deux soufres ont été trouvés de 100 à 120. (M. E. Baudrimont.)

Le soufre refroidi brusquement se présente avec des caractères physiques différents, selon la température à laquelle il a été porté. Le tableau suivant indique quelques expériences faites à ce sujet :

Nos.	TEMPÉRAT.	SOUFRE CHAUD.	SOUFRE REFROIDI SUBITEMENT par IMMERSION DANS L'EAU A 0°.
1	110°	Très-liquide, jaune.....	Globulaire; très-friable; couleur ordinaire.
2	120°	*Id.*	
3	140°	Liquide, jaune foncé.....	Globulaire; friable; couleur ordinaire.
4	150°	Commence à s'épaissir, jaune foncé.....	Commence à former des filaments, mais ils sont cassants; jaune ordinaire.
5	170°	Épais, jaune orangé.....	Filaments mieux formés, mais toujours cassants au sortir de l'eau.
6	180°	Visqueux, rougeâtre.....	Jaune; filaments dont la ductilité persiste à peine quelques minutes.
7	190°	Plus visqueux, rougeâtre....	Même état que pour 180°.
8	200°	Très-visqueux, rougeâtre....	Ductile d'abord, mais devenant cassant après une demi-heure; jaune tirant au succin.
10	240°	Un peu moins visqueux, rougeâtre.....	Très-ductile et transparent; couleur succin.
11	260°	Brun rougeâtre, un peu moins visqueux.....	Très-mou et transparent; ductilité plus persistante; couleur succin un peu rougeâtre.
12	280°	Brun rouge, moins visqueux.	Très-mou et transparent; couleur de vin de malaga.
13	300°	*Id.*	
14	320°	Brun rouge, plus liquide....	Donne à peine des filaments; mou et transparent, même coloration.
15	330 à 340°		Même état, même coloration.

(M. C. DEVILLE.)

Chauffé jusqu'à l'ébullition avec $\frac{1}{3000}$ de graisse, puis refroidi lentement, le soufre donne des cristaux prismatiques translucides d'un rouge rubis ; coulé chaud dans l'eau froide, il se change en soufre mou d'un rouge foncé. La plus petite quantité de matière grasse se manifeste dans cette expérience. Il suffit d'avoir tenu le soufre dans la main pour qu'il prenne une teinte rougeâtre par le refroidissement, après qu'on l'a chauffé jusqu'à l'ébullition. Il résulte de ces expériences que le soufre rouge, qui paraît noir lorsque la coloration est intense et laisse un résidu noir, lorsqu'on le brûle, n'est pas une modification allotropique du soufre, ainsi que le considère M. Magnus, mais un état impur de ce corps. (M. MITSCHERLICH.)

Le soufre mou peut contenir jusqu'à 35 pour 100 d'une variété particulière de soufre qui est amorphe et peu soluble dans le sulfure de carbone. Ce soufre amorphe se dissout dans l'alcool anhydre; la dissolution chaude et saturée laisse déposer d'abord des cristaux prismatiques, puis des octaèdres. Le soufre amorphe se transforme en soufre ordinaire, cristallin et soluble dans le sulfure de carbone, quand on le soumet à l'action d'un courant de vapeur d'eau à la température de 100°, ou même par la seule action de la chaleur de 90 à 100°. (M. C. DEVILLE.) Cette variété de soufre insoluble dans le sulfure de carbone a été obtenue dans d'autres circonstances, et notamment dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les hyposulfites. (MM. FORDOS et GÉLIS.)

Le soufre mou possède une capacité calorifique plus grande que celle du soufre ordinaire. Lorsqu'on le porte à 100°, il revient beaucoup plus rapidement à son état normal que lorsqu'on l'abandonne à lui-même à la température ordinaire, et il dégage une certaine quantité de chaleur en changeant de chaleur spécifique. Ainsi, quand on porte du soufre mou dans une étuve maintenue à 98°, un thermomètre dont le réservoir est enveloppé par ce soufre s'élève bientôt jusqu'à 110°. Il reste stationnaire pendant deux ou trois minutes et redescend ensuite à 98°. (M. REGNAULT.)

Sa transformation en soufre dur ne paraît pas lui faire perdre entièrement la faculté de dégager de la chaleur aux environs de 100°. Du soufre mou, abandonné à lui-même depuis un mois, et qui paraissait complétement dur, fut soumis à l'action de la vapeur d'eau à 100° : la température du soufre s'éleva de 1 à 2 degrés au-dessus de celle de la vapeur. Lorsque le soufre insoluble préparé soit avec du soufre mou, soit avec du soufre durci, se transforme en soufre soluble, il donne lieu à un dégagement très-sensible de chaleur qui porte jusqu'à 104 ou 106 degrés la température d'une masse de soufre soumise à l'action de la vapeur d'eau bouillante. (M. WEBER.)

On peut aussi rendre évidente la chaleur latente du soufre mou en le plongeant dans de l'eau dont la température est un peu inférieure à 100°. La chaleur qu'abandonne le soufre devient bientôt assez grande pour faire entrer l'eau en pleine ébullition.

Le coefficient de la dilatation absolue du soufre décroît à mesure que la température augmente, et le maximum de contraction coïncide à peu près avec le maximum d'épaississement et de coloration, c'est-à-dire à environ 200°. (M. DESPRETZ.)

Le soufre retiré de certaines combinaisons peut se présenter à l'état solide ou à l'état mou; l'eau régale sépare du sulfure de cuivre du soufre mou et de couleur citrine. (M. SELMI.)

Nous venons de voir que le soufre cristallise facilement et peut affecter deux formes incompatibles. L'une de ces formes est l'octaèdre droit et allongé à base rhomboïdale, elle appartient au quatrième système

cristallin ; l'autre est le prisme oblique à base rhomboïdale, elle rentre dans le cinquième système cristallin. La propriété que possède le soufre de cristalliser sous deux formes incompatibles a été observée pour la première fois par M. Mitscherlich.

On obtient le soufre sous la première de ces formes, c'est-à-dire en octaèdres allongés, en le dissolvant dans certains liquides, et particulièrement dans le sulfure de carbone, et laissant la dissolution s'évaporer lentement. Il se dépose alors des cristaux transparents, inaltérables à l'air, entièrement semblables à ceux qu'on rencontre dans la nature. Mais lorsqu'on fond le soufre et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en longues aiguilles prismatiques ; la forme dominante de ces cristaux est un prisme oblique à base rhombe, appartenant au cinquième système cristallin; cette forme est incompatible avec celle du soufre que l'on fait cristalliser à la température ordinaire dans un dissolvant. Les cristaux prismatiques de soufre, conservés pendant quelque temps, se modifient spontanément, perdent leur transparence, deviennent très-friables, en augmentant notablement de densité, et se changent en une multitude de petits octaèdres allongés qui appartiennent au quatrième système cristallin, et ne diffèrent que par leur opacité des cristaux de soufre natif. Cette propriété explique l'opacité que présente toujours le soufre après sa fusion et son refroidissement.

Nous verrons quelquefois des corps simples ou composés affecter deux ou plusieurs formes différentes et incompatibles entre elles : c'est à ce phénomène que l'on a donné le nom de *dimorphisme* ou de *polymorphisme*.

Quand on dissout dans le sulfure de carbone du soufre récemment fondu, on obtient souvent un mélange de cristaux appartenant aux deux systèmes; les octaèdres restent transparents et les aiguilles prismatiques deviennent opaques au bout de quelque temps. Lorsqu'on opère sur du soufre mou, les cristaux prismatiques dominent. (M. Pasteur.)

Une dissolution de soufre dans la benzine ou dans l'essence de térébenthine laisse déposer des cristaux prismatiques quand on l'évapore rapidement ; si on l'abandonne à l'évaporation spontanée, il se forme des cristaux octaédriques. (M. Payen.)

MM. Ch. Deville, Berthelot, Magnus et Cloez ont étudié les propriétés allotropiques du soufre à des points de vue complétement différents; dans une question aussi délicate, nous avons pensé qu'il était convenable de reproduire textuellement les considérations sur lesquelles ces savants appuient leurs conclusions.

M. Ch. Deville reconnaît quatre variétés dans le soufre, savoir : le *soufre octaédrique*, le *soufre prismatique*, le *soufre mou* et le *soufre insoluble*. De ces quatre variétés, deux seulement sont stables : le *soufre octaédrique*, et le *soufre insoluble*, amorphe et pulvérulent.

Le sulfure de carbone, mis en contact avec un excès de ces diverses variétés de soufre, en dissout constamment, à la température de 12 de-

grés le tiers de son poids. Le tableau suivant présente le résultat d'un assez grand nombre d'expériences.

Nos.	VARIÉTÉS DES SOUFRES.	POIDS DU SOUFRE par 1 gr. de sulfure de carbone.	TEMPÉR.	RÉSIDU NON DISSOUS en fractions du poids primitif.
		gr.		gr.
1	Soufre octaédrique de Sicile.....	0,335	12°	»
2	Soufre cristallisé à chaud récemment préparé.....	0,415	13°	0,029
3	Soufre cristallisé préparé depuis 8 ans..	0,333	12°	0,004
	— préparé depuis 9 ans..	»	»	0,020
	— préparé depuis 15 ans.	»	»	0,051
4	Soufre en aiguilles rougeâtres récemment préparé.....	0,382	12°	0,023
5	Soufre mou jaune récemment préparé..	»	»	0,353
6	— préparé depuis 2 ans.	0,316	11°	0,157
7	Soufre mou rouge récemment préparé..	0,374	11°	»
8	— préparé depuis 5 ans.	»	»	0,181
9	Soufre en fleur.....	0,351	13°	0,113
	Autre soufre en fleur.....	»	»	0,234
10	Soufre en canon, partie extérieure.....	»	»	0,029
	— partie intérieure.....	»	»	0,073

On voit par ce tableau : 1° que les soufres octaédriques naturels se dissolvent sans résidu, dans le sulfure de carbone ; 2° que toutes les autres variétés, sans exception, laissent un résidu.

M. Berthelot distingue deux états essentiels du soufre, limites stables auxquelles tous les autres peuvent être réduits, savoir : le soufre octaédrique ou *soufre électro-négatif*, jouant le rôle d'élément comburant, et le *soufre électro-positif*, jouant le rôle d'élément combustible, généralement amorphe et insoluble dans les dissolvants proprement dits.

Au soufre électro-négatif se rattachent deux états moins stables : le soufre prismatique et le soufre mou des polysulfures, tous deux transformables spontanément en soufre électro-négatif sous la seule influence du temps.

Le soufre électro-positif peut être obtenu en mettant en liberté le soufre de ses combinaisons oxygénées, chlorurées, bromurées. Le soufre du chlorure et du bromure forme l'état limité le plus stable. Il est amorphe et insoluble dans les dissolvants proprement dits (eau, alcool, éther, sulfure de carbone, etc.).

Au soufre électro-positif se rattachent trois autres variétés moins stables :

1° Le soufre mou des hyposulfites, soluble dans le sulfure de carbone, mais devenant peu à peu insoluble par le seul fait de l'évaporation du dissolvant. Le soufre mou obtenu sous l'influence de la chaleur, celui

auquel donne naissance un mélange de sulfure et d'hyposulfite (action des alcalis sur le soufre) peuvent être regardés comme un mélange des deux espèces de soufre mou correspondant aux deux états fondamentaux du soufre.

2° Le soufre insoluble obtenu en épuisant la fleur de soufre tour à tour par l'alcool et le sulfure de carbone.

3° Le soufre insoluble isolé en épuisant par le sulfure de carbone le soufre mou obtenu sous l'influence de la chaleur. Cette dernière variété est la moins stable de toutes; il suffit de la faire bouillir avec de l'alcool pendant quelques minutes pour la transformer presque entièrement par cation de contact en soufre cristallisable soluble dans le sulfure de carbone.

Le soufre est amorphe, lorsqu'il est produit sous l'influence d'oxydations incomplètes mais rapides, telles que la combustion de l'hydrogène sulfuré ou celle du sulfure de carbone, la réaction de l'acide azotique sur les sulfures métalliques et sur les composés thioniques. Cette formation du soufre électro-positif ou combustible dans des conditions oxydantes est digne de remarque; elle prouve que le soufre prend en naissant l'état qu'il possédera dans la combinaison oxygénée qu'il tend à former.

La couleur de ces diverses variétés peut être comprise entre le jaune-citron et le rouge foncé; elle dépend des circonstances de leur production, et souvent aussi de la présence de matières étrangères.

Toutes ces variétés de soufre amorphe peuvent être ramenées à la variété la plus stable, si on les maintient à froid en contact avec le chlorure de soufre, le bromure de soufre, l'iode, et même, jusqu'à un certain point, avec l'acide azotique fumant.

Au contraire, toutes ces variétés sont transformées entièrement en soufre octaédrique, si on les soumet à des fusions et à des sublimations réitérées, si on les précipite après les avoir dissoutes dans un alcali ou dans un sulfure alcalin, enfin si on les maintient pendant quelques semaines en contact avec une solution de potasse à la température ordinaire. Le soufre prismatique paraît être dans certains cas l'un des termes intermédiaires de cette transformation.

La production du soufre insoluble par l'influence de la chaleur commence vers 155°, mais alors elle est extrêmement faible. Vers 170°, cette formation est au contraire très-considérable et demeure telle aux températures plus élevées. La viscosité croissante du soufre, la marche de la dilatation, celle de son réchauffement et de son refroidissement, enfin la formation du soufre mou sont des phénomènes corrélatifs; ils se produisent simultanément et dans les mêmes limites de température.

D'après le travail que nous venons de résumer, les différentes variétés de soufre se réduiraient à deux états essentiels : le soufre électro-positif amorphe et insoluble, et le soufre électro-négatif ou soufre octaédrique; de ces deux états, le dernier constitue le plus stable.

Le soufre tend toujours à se séparer de chacune de ses combinaisons

sous une forme déterminée. Isolé des combinaisons où il joue le rôle d'élément comburant ou électro-négatif, c'est du soufre soluble et octaédrique. Séparé des combinaisons où il joue le rôle d'élément combustible ou électro-positif, il tend à se manifester comme soufre amorphe et insoluble, pourvu, toutefois, que l'on opère dans les conditions où ces variétés présentent de la stabilité.

Le tableau suivant indique l'action de la chaleur sur les diverses variétés de soufre insoluble au bout de différents intervalles de temps.

	SUR 100 PARTIES DE SOUFRE, DEMEURENT INSOLUBLES AU BOUT DE :					
	5 minutes.	15 minutes.	30 minutes.	1 heure.	2 heures.	5 heures.
1. Soufre insoluble extrait du soufre liquide durci des hyposulfites, récemment préparé	16	entièrement transformé.	»	»	»	»
2. Soufre insoluble extrait du soufre trempé	71,5	54	20	03	»	»
3. Soufre insoluble extrait de la fleur de soufre	88	60	51	23	11	7,5
4. Soufre insoluble de même origine que le précédent, mais ayant de plus éprouvé l'action de la vapeur d'alcool pendant un mois à la température ordinaire ; cette circonstance avait transformé les $\frac{3}{4}$ de la masse en soufre cristallisable qui avait été séparé ultérieurement, à l'aide du sulfure de carbone	88,5	74,5	»	31	25	14
5. Soufre insoluble extrait du chlorure de soufre	63 (ramollies)	36	29	15	13,5	11
6. Le même, autre préparation	57 (ramollies)	30	27	15	13	11

D'après ce tableau, on voit que :

1° Le soufre des hyposulfites est changé complétement au bout d'un quart d'heure, c'est le moins stable.

Il se transforme trop rapidement pour que l'on puisse constater les phénomènes calorifiques qu'il éprouve au même moment ; dans une expérience, la température d'un thermomètre, plongé dans la masse, s'est élevée à 107 degrés ; le soufre s'était aggloméré, mais sans entrer en fusion.

2° Le soufre insoluble extrait du soufre trempé résiste mieux que le soufre insoluble des hyposulfites ; cependant, il est modifié plus facilement que le soufre insoluble de la fleur ou du chlorure de soufre. Ces différences s'accordent avec la stabilité de ces divers soufres vis-à-vis du temps et des agents chimiques.

3° Le soufre insoluble extrait de la fleur n'est pas encore complétement changé au bout de cinq heures, et présente une stabilité sensiblement différente dans les deux échantillons; celui qui avait résisté à l'action prolongée de la vapeur d'alcool s'est trouvé plus stable.

4° Le soufre insoluble extrait du chlorure, au moins aussi stable que celui de la fleur, présente une circonstance curieuse; sa transformation commence beaucoup plus vite, ce qui paraît dû à la présence du soufre insoluble et non arrivé à sa cohésion définitive contenu dans les échantillons employés, dont la préparation était récente. En effet, le soufre insoluble préparé, soit au moyen du soufre trempé, soit au moyen du chlorure de soufre, conserve pendant longtemps une certaine mollesse, une certaine plasticité qui retardent beaucoup sa purification et changent en partie ses réactions et ses propriétés. Ce n'est qu'au bout de quelques mois qu'il peut acquérir sa cohésion définitive.

M. Magnus est parvenu à retirer du soufre mou, un soufre amorphe qui, soumis à certains traitements, a produit trois variétés, dont deux rouges et l'autre noire; il admet donc l'existence de six modifications principales du soufre :

1° *Soufre jaune octaédrique;*
2° *Soufre jaune prismatique;*
3° *Soufre jaune amorphe et insoluble;*
4° *Soufre rouge insoluble;*
5° *Soufre rouge soluble;*
6° *Soufre noir insoluble.*

Le soufre trempé, c'est-à-dire le soufre fondu et brusquement refroidi après chaque fusion (soufre prismatique de M. Deville), renferme quatre de ces modifications, savoir : du soufre jaune soluble et cristallisable, du soufre jaune amorphe et insoluble, du soufre noir et du soufre rouge soluble.

A l'état de pureté, le soufre noir est insoluble dans le sulfure de carbone. A peine soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et dans l'essence de térébenthine, il se dissout un peu mieux dans le chloroforme. Il fond à une température très-rapprochée du point de fusion du soufre ordinaire. De 180 à 200 degrés il s'épaissit; on peut le faire bouillir sans que sa couleur change. Par la distillation, il donne du soufre jaune ordinaire. Dans cette opération, il reste un résidu assez notable, formé par toutes les impuretés que renfermait le soufre jaune employé pour la préparation du soufre noir. Lorsqu'on chauffe le soufre noir seulement à 140 ou 160 degrés, et qu'on le maintient pendant quelque temps à cette température, il ne reste pas mou après le refroidissement brusque, mais il durcit rapidement en formant une masse cristalline d'un brun rouge, soluble dans le sulfure de carbone. Cette solution est d'un rouge intense.

Ces propriétés du soufre noir prouvent suffisamment qu'il ne doit pas

sa couleur à un mélange de charbon. On s'est assuré d'ailleurs, que lorsqu'il a été préparé avec du soufre rouge, il est transformé par l'action du chlore en chlorure de soufre sans laisser de résidu.

Le soufre noir ne paraît se former qu'à la suite de refroidissements successifs et brusques du soufre jaune. Il est probable qu'il se forme à une température déterminée, et que s'il était possible de porter brusquement chaque molécule de soufre de cette température à celle de l'eau froide, toute la masse se transformerait en soufre noir. Le refroidissement brusque est donc une des conditions nécessaires à cette modification.

Le soufre noir, maintenu pendant quelque temps à 130 degrés, devient soluble dans le sulfure de carbone; cette solution, rouge intense, étant évaporée, laisse déposer d'abord des cristaux jaunes octaédriques, et il reste une eau mère rouge. Par une évaporation lente, celle-ci fournit des cristaux de plus en plus rouges, et finit par devenir épaisse et visqueuse. Abandonnée à elle-même dans cet état, elle durcit peu à peu et forme une masse rouge et compacte. Pour obtenir ce soufre rouge d'une belle couleur, il faut le diviser en petits fragments avant qu'il se soit complétement solidifié. Le soufre rouge est insoluble dans le sulfure de carbone, et à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine et le chloroforme. Par la fusion, il devient soluble en partie parce qu'il se transforme partiellement en soufre jaune; cette transformation devient complète en l'exposant longtemps à une température de 100 degrés. Chauffé à 300 degrés et refroidi brusquement, il se transforme en soufre noir. Par la sublimation, le soufre rouge passe à l'état de soufre jaune sans laisser de résidu.

Le soufre noir diffère tellement, par son aspect et par ses proportions, du soufre rouge, qu'il est impossible de les confondre l'un avec l'autre, et de ne pas les envisager comme deux modifications distinctes. Il en est de même du soufre rouge soluble et du soufre rouge insoluble, qui diffèrent autant l'un de l'autre que la silice soluble et la silice insoluble.

Au contact de l'acide azotique, le soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, s'oxyde beaucoup plus facilement que le soufre cristallisé; cette différence paraît due à une affinité plus prononcée du soufre insoluble pour l'oxygène, et non pas à un état de cohésion plus ou moins parfait de ces deux variétés de soufre. (M. PÉAN DE SAINT-GILLES.)

M. Cloez a obtenu à volonté du soufre soluble, suivant qu'il a opéré brusquement ou lentement les décompositions du chlorure de soufre, des hyposulfites, de l'acide sulfhydrique, des sulfures et de l'acide sulfoxyarsénique. Il a trouvé également que le soufre électro-négatif séparé de l'acide sulfhydrique par la pile, ne diffère pas, quant à la solubilité, du soufre électro-positif produit par l'électrolyse de l'acide sulfureux.

Ces expériences ont amené ce chimiste à penser que l'état du soufre

retiré d'une combinaison dépend moins de la nature de la combinaison elle-même que du procédé employé pour sa séparation, et que les états du soufre séparé de ses combinaisons doivent être attribués le plus souvent aux conditions physiques dans lesquelles ce corps prend naissance, et quelquefois aussi à l'action des agents chimiques qu'il rencontre au moment de sa formation. L'état mou et insoluble du soufre serait l'état normal de ce corps au moment de sa production, et c'est cette forme peu stable qui le représenterait à l'état naissant.

Nous venons de résumer les principaux mémoires qui ont été publiés sur le soufre; ils contiennent, comme on l'a vu, des résultats très-remarquables, mais souvent contradictoires. Il faut espérer que de nouveaux travaux viendront lever promptement les incertitudes que présente encore cette intéressante question.

Le soufre possède une grande affinité pour l'oxygène. Il brûle dans ce gaz ou dans l'air à une température d'environ 150 degrés, en produisant une belle flamme bleue et une odeur piquante, caractéristique, qui est celle des allumettes qu'on enflamme. Le produit de cette combustion est de l'acide sulfureux, qui se trouve toujours mêlé à une très-petite quantité d'acide sulfurique.

Le soufre brûle avec vivacité, lorsque, après l'avoir enflammé, on le porte dans un grand ballon rempli d'oxygène (*fig.* 276).

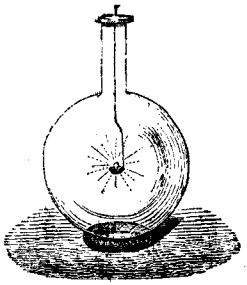


Fig. 276.

Il se combine directement avec l'hydrogène pour former un acide connu sous le nom d'*acide sulfhydrique;* mais ce n'est jamais ainsi qu'on obtient cet acide, car le soufre et l'hydrogène ne s'unissent facilement qu'à l'état naissant, c'est-à-dire au moment où ils sortent d'une combinaison.

Le soufre se combine au chlore, au brôme, à l'iode et à la plupart des métaux. Quelques métaux, comme le fer, le cuivre, l'argent, peuvent même s'enflammer dans la vapeur de soufre, et y brûler avec autant de vivacité que dans l'oxygène ou dans le chlore.

ÉTAT NATUREL.

Le soufre est très-répandu dans la nature; on le trouve surtout en combinaison avec les métaux. Il existe à l'état natif dans les terrains volcaniques. Il entre dans la composition du plâtre, des sulfates de baryte, de strontiane, etc. Uni à l'hydrogène, il fait partie d'un grand nombre d'eaux minérales. On le rencontre aussi dans certaines substances animales, quelques huiles essentielles, etc.

Les plus beaux échantillons de soufre natif viennent de Sicile, où on les trouve en cristaux dérivant d'un octaèdre du quatrième système, et disséminés dans du sulfate de strontiane.

EXTRACTION DU SOUFRE.

Le soufre employé dans l'industrie est extrait ordinairement de terrains appelés *solfatares*, qui le contiennent à l'état natif.

Le soufre est tiré en grande partie de la Sicile, qui produit annuellement environ 50 millions de kilogrammes de soufre. Les minerais de Sicile sont fort riches et renferment de 30 à 50 pour 100 de soufre.

On extrait le soufre par distillation, ou simplement par fusion dans de grandes chaudières de fonte, lorsque la mine est très-riche ; les matières étrangères se déposent au fond des chaudières et l'on enlève le soufre fondu avec des cuillers.

Le soufre a besoin, pour être purifié complétement, de deux distillations successives.

La première distillation se fait, à la solfatare de Pouzzoles, près de Naples, dans de grands pots de terre A, A′, de la capacité de 20 litres

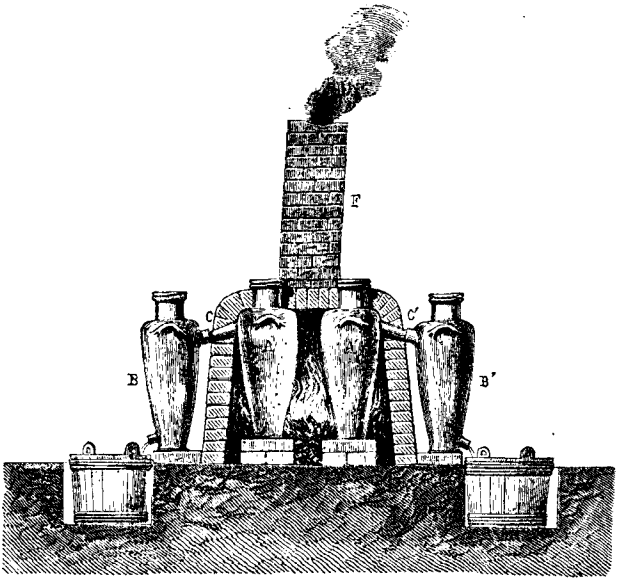


Fig. 277.

(*fig.* 277). On les dispose sur deux rangées dans un fourneau de galères, de façon que la flamme les entoure complétement ; le tirage est déterminé par la cheminée F. Chaque pot reçoit une charge de 25 kilogrammes environ de minerais pauvres ou de résidus terreux provenant de la fusion des minerais riches.

Les pots A, A′ communiquent au moyen des tuyaux C, C′ avec les pots extérieurs B, B′ ; chacun de ceux-ci porte à sa partie inférieure une

ouverture par laquelle on fait couler de temps en temps le soufre fondu dans des baquets pleins d'eau.

On n'obtient ainsi que du soufre brut qui a entraîné environ 5 à 6 pour 100 de matières étrangères, et qu'on purifie en le soumettant à une nouvelle distillation.

Cette seconde opération s'exécute dans un appareil dont on doit les dispositions principales à M. Michel, habile fabricant de Marseille : cet appareil consiste en une grande chaudière ou cylindre de fonte de plusieurs centimètres d'épaisseur, pouvant contenir 500 à 600 kilogrammes de soufre, et communiquant avec une chambre de condensation.

Le soufre n'est introduit dans la cornue qu'après avoir été préalablement fondu. Il est à supposer que par cette première fusion on débarrasse le soufre de certaines substances organiques contenues souvent dans le soufre brut : ces matières se décomposant par la chaleur, il peut se produire de l'acide sulfhydrique, qui forme avec l'air contenu dans la chambre des mélanges détonants. Aussi est-il arrivé, dans les anciens appareils, d'assez fréquentes explosions produites par cette cause, ou même par le mélange de l'air extérieur avec la vapeur de soufre très-échauffée, quand on introduisait le soufre brut par une porte latérale qu'on ouvrait de temps en temps. Au moyen de l'appareil actuellement employé, on se met à l'abri de ces deux causes d'explosion.

Cet appareil est représenté par la figure 278. Le soufre brut est placé dans une chaudière de fonte C qui est chauffée par la flamme perdue du foyer F ; le soufre entre en fusion, les matières terreuses se rassemblent au fond de la chaudière, tandis que d'autres impuretés viennent nager à la surface du bain. Un robinet *b* placé à quelque distance du fond de la chaudière permet de diriger, au moyen d'un tuyau *a*, le soufre fondu dans le cylindre A. Ce cylindre est en fonte ; il est placé dans un foyer dont la flamme, après l'avoir entouré, passe sous la chaudière C, par le canal D, avant de se rendre dans la cheminée *o*. Chaque cylindre se compose d'une partie droite A, fermée à sa partie antérieure par un disque mobile de fonte qui porte un trou destiné à l'introduction du soufre fondu par le tube *a ;* cette première partie s'adapte exactement à une partie qui est courbée de manière que le soufre en ébullition ne puisse jamais déborder jusque dans la chambre de condensation B. Cette chambre est construite en briques compactes dont les joints sont soigneusement cimentés ; elle porte une ouverture supérieure K fermée par une soupape équilibrée par le contre-poids P, qui laisse échapper l'air dilaté, ou même la vapeur de soufre, quand la pression intérieure devient trop forte. Une ouverture plus petite est fermée par une plaque de fonte qui porte un orifice G par lequel on fait écouler le soufre fondu quand il s'est rassemblé en quantité suffisante sur le sol de la chambre. On procède alors au moulage. On retire la tige H, le soufre tombe sur une plaque de fonte inclinée et arrive dans la petite chaudière E où il est maintenu en fusion ; un ouvrier puise le soufre

liquide avec une cuiller et le verse dans des moules de buis tourné, dont la figure M montre le détail; ces moules sont plongés dans l'eau d'un baquet tournant I, divisé en huit compartiments par des

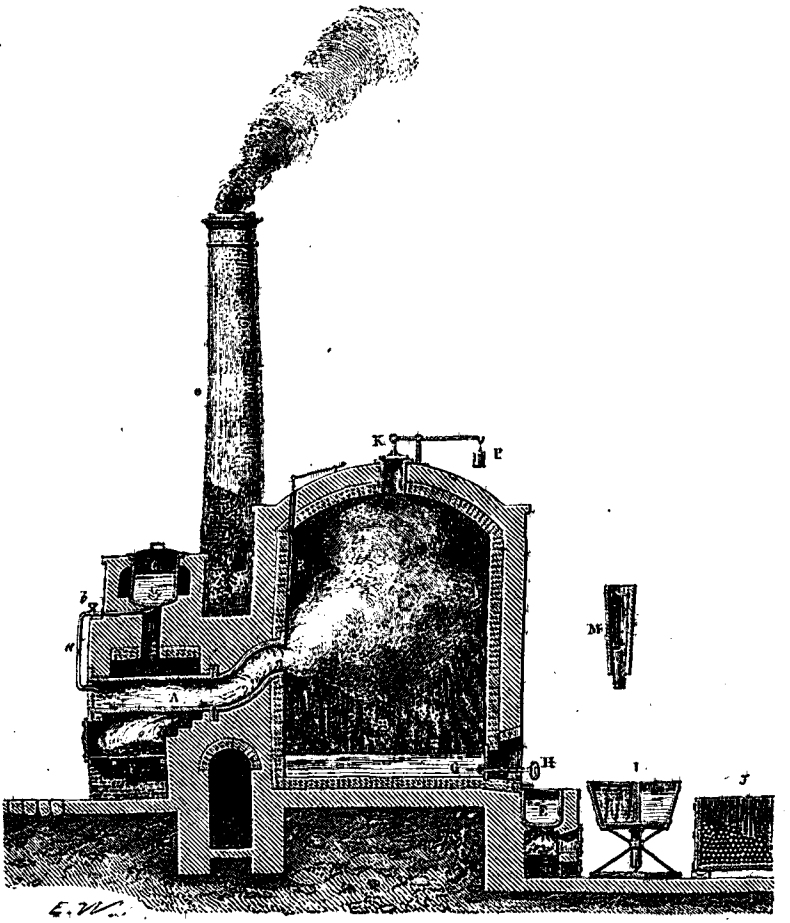


Fig. 218.

cloisons verticales. Un autre ouvrier retire ces moules aussitôt que le soufre s'est solidifié, et, en donnant un coup sur le tampon de bois qui ferme l'extrémité de chaque moule, il retire un cylindre de soufre légèrement conique. Les canons sont alors placés les uns sur les autres entre les montants d'un châssis de bois J où la cristallisation confuse s'achève. Le soufre se trouve ordinairement sous cette forme dans le commerce ; on lui donne le nom de *soufre en canons*.

On commence l'opération en chargeant le cylindre A avec du soufre brut choisi; pendant que ce soufre distille, le soufre brut de la chaudière entre en fusion, et l'on continue la distillation en le dirigeant

dans la cornue. Un disque R, qu'on fait mouvoir à l'aide d'une chaîne et d'un contre-poids, permet de régler l'arrivée des vapeurs de soufre dans la chambre B en diminuant l'ouverture du cylindre A.

En distillant environ 1,800 kilogrammes de soufre en vingt-quatre heures, la température s'élève suffisamment dans la chambre pour qu'on n'obtienne que du soufre liquide. Quand on veut avoir le soufre condensé sous forme pulvérulente, l'opération doit marcher beaucoup plus lentement, et l'on ne peut guère distiller que 300 kilogrammes en vingt-quatre heures. La fleur de soufre qui se rassemble sur le sol de la chambre est enlevée à la pelle par une porte de grandeur suffisante pour l'entrée d'un homme, ménagée à l'un des bouts de la chambre, et que l'on démaçonne à la fin de l'opération.

La fleur de soufre contient constamment de l'acide sulfureux et souvent de l'acide sulfurique ; elle rougit la teinture de tournesol : pour la purifier on doit la laver à l'eau chaude et la faire sécher à une douce chaleur.

On retire aussi par distillation le soufre de certains sulfures, et particulièrement du bisulfure de fer (pyrite martiale), à l'aide d'un procédé usité depuis longtemps en Saxe et en Hongrie, et que M. Dartigues a introduit de France. Dans certaines localités, le soufre préparé au moyen des pyrites renferme de l'arsenic.

La distillation des pyrites se fait dans des tuyaux de terre réfractaire ou en fonte, placés horizontalement dans des *fourneaux de galères*. Le soufre est condensé dans un récipient de fonte recouvert d'une lame de plomb.

La pyrite peut donner ainsi jusqu'à 20 à 23 pour 100 de soufre, et laisse un résidu (pyrite magnétique) qui, par l'exposition à l'air, se transforme facilement en sulfate de fer, que l'on emploie dans les arts. Le soufre obtenu par ce procédé a une couleur verte due à une certaine quantité de sulfure de fer qui a été entraînée pendant la distillation ; pour le purifier, on le fait fondre et on le laisse refroidir lentement dans des tonneaux, ce qui permet au sulfure de fer de se déposer : on prend la partie supérieure, et on la soumet à une dernière distillation.

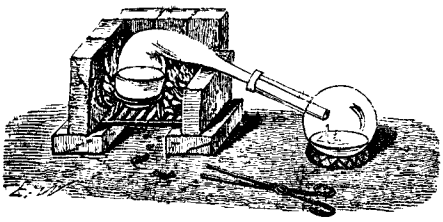


Fig. 279.

Cette industrie ne peut réussir que dans les localités où le prix du combustible n'est pas trop élevé.

Lorsqu'on veut préparer le soufre pur dans les laboratoires, on distille le soufre du commerce, et de préférence le soufre en canons, dans une cornue de verre (*fig.* 279) qu'on met en communication avec un récipient également de verre. Cette distillation ne présente aucune difficulté, et fournit du soufre très-pur.

DOSAGE.

Pour doser le soufre dans les corps sulfurés, on transforme le soufre en acide sulfurique au moyen de l'acide azotique; ou de l'azotate de potasse lorsque la réaction est terminée, on filtre et on précipite l'acide sulfurique par un sel de baryte soluble. Le sulfate de baryte est recueilli, lavé, séché et pesé avec soin. Le poids du précipité multiplié par 0,1372 fait connaître la quantité de soufre contenue dans le composé soumis à l'analyse.

USAGES DU SOUFRE.

Le soufre a des usages nombreux dans l'industrie. Il est employé souvent pour faire des moules et des médailles ou pour prendre des empreintes.

Mélangé avec le charbon et le nitre, il constitue la poudre à tirer.

Transformé par la combustion en acide sulfureux, il sert au blanchiment de la laine et de la soie, à la préparation de l'acide sulfurique, etc.

Le soufre est employé à la fabrication des allumettes.

La fleur de soufre, jetée dans un foyer dont on ferme ensuite l'ouverture avec un drap mouillé, peut donner naissance à du gaz acide sulfureux en quantité assez grande pour arrêter et éteindre les feux qui se déclarent dans les tuyaux de cheminée.

La fleur de soufre est le seul agent dont l'efficacité soit bien constatée jusqu'à présent pour arrêter le développement de l'*oïdium Tuckeri* qui cause la maladie de la vigne. Dans les serres chauffées, il a suffi de jeter la fleur de soufre sur les tubes des calorifères pour atteindre le parasite, et paralyser son action.

On a obtenu également de bons résultats de la fleur de soufre contre des maladies analogues du pêcher, des rosiers et du houblon, qui sont occasionnées par d'autres espèces d'*érésiphes*. (M. PAYEN.)

Le soufre appliqué sur des bandes de toile ou de papier (*mèches soufrées*), que l'on fait brûler dans les futailles pour produire de l'acide sulfureux, empêche la putréfaction des liquides qui doivent y être conservés : tels que les vins, le cidre, etc.

Enfin le soufre est classé parmi les agents thérapeutiques; on l'applique avec succès au traitement des maladies de la peau. Dans ce cas il est employé surtout à l'état d'acide sulfureux.

La plus grande partie du soufre consommé annuellement étant appliquée à la fabrication de l'acide sulfurique, qui lui-même est employé dans presque tous les arts chimiques, l'accroissement de la consommation du soufre peut indiquer les progrès de la chimie industrielle dans un pays quelconque. Ainsi, en France, la consommation du soufre, qui était, en 1820, de 7,000,000 de kilogrammes, s'est élevée, en 1846, à 26,000,000 de kilogrammes; en 1852, à 29,000,000, en 1856, à 34,400,000 kilogr., et en 1858 à 36,494,000 kilogr.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

Les seules combinaisons connues du soufre avec l'oxygène ont été pendant longtemps l'acide sulfureux SO^2, et l'acide sulfurique SO^3.

Plus tard, on découvrit deux nouveaux acides oxygénés du soufre : l'un, moins oxygéné que l'acide sulfureux, fut nommé acide hyposulfureux S^2O^2; l'autre, moins oxygéné que l'acide sulfurique, fut appelé acide hyposulfurique S^2O^5. Les règles de la nomenclature suffisaient alors pour désigner ces quatre acides; mais de nouveaux composés, également formés de soufre et d'oxygène, ayant été trouvés, il a fallu leur donner des dénominations particulières. Ces nouveaux acides peuvent être placés à côté de l'acide hyposulfurique S^2O^5 ; ils contiennent tous le même nombre d'équivalents d'oxygène, tandis que les équivalents de soufre augmentent comme les nombres 3, 4 et 5.

On a proposé de désigner cette série sous le nom de *série thionique* de θεῖον, soufre; elle comprend quatre acides, savoir :

L'acide dithionique S^2O^5, acide hyposulfurique de Gay-Lussac et Welter ;
L'acide trithionique S^3O^5, acide sulfhyposulfurique de M. Langlois ;
L'acide tétrathionique S^4O^5, acide hyposulfurique bisulfuré de MM. Fordos et Gélis ;
L'acide pentathionique S^5O^5, acide découvert par MM. Fordos et Gélis.

ACIDE SULFUREUX. SO^2.

S.....	200,00.....	50,00.....	$\frac{1}{2}$ de vol.
O^2.....	200,00.....	50,00.....	2 vol.
	400,00	100,00 Éq. en vol...	2 vol.

L'acide sulfureux se trouve autour des volcans et des solfatares. Il est connu de toute antiquité. Stahl fut le premier qui le distingua comme un corps particulier ; Priestley en fit une étude en 1774 ; sa composition a été établie par les analyses de Gay-Lussac et de Berzélius.

L'acide sulfureux est le composé oxygéné du soufre que l'on produit avec le plus de facilité.

Cet acide peut exister sous trois états : gazeux, liquide et solide.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SULFUREUX GAZEUX.

L'acide sulfureux gazeux est incolore, impropre à la respiration et à la combustion; sa saveur est acide et désagréable ; son odeur irritante et caractéristique est celle que répand le soufre en brûlant. Cet acide agit sur les poumons et excite la toux. Il rougit d'abord la teinture de tournesol et la décolore ensuite.

L'acide sulfureux donne avec l'ammoniaque des fumées blanches, qui ressemblent à celles que produit l'acide chlorhydrique : seulement elles sont moins abondantes. Sa densité est égale à 2,234.

Il se liquéfie par un froid de — 10° environ. On l'obtient à l'état solide en le soumettant à la double influence d'un froid très-vif et d'une forte pression. (M. FARADAY.)

Le gaz sulfureux est impropre à la combustion : en jetant du soufre dans une cheminée dont la suie est enflammée, on détermine la combustion du soufre, qui, se transformant en acide sulfureux, absorbe l'oxygène de l'air et éteint rapidement le feu, si l'on a soin d'empêcher l'accès de l'air en fermant l'ouverture de la cheminée.

Presque tous les acides déplacent l'acide sulfureux.

L'oxygène sec n'agit pas à froid sur l'acide sulfureux; sous l'influence de la mousse de platine et de la chaleur, il le transforme en acide sulfurique anhydre. (DŒBEREINER et MAGNUS.)

L'hydrogène et le carbone décomposent l'acide sulfureux à une température élevée, et se combinent à la fois avec l'oxygène et avec le soufre contenus dans cet acide.

Lorsqu'on expose à la radiation solaire un mélange à volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux, on obtient un nouveau corps appelé *acide chlorosulfurique* (SO^2Cl). (M. REGNAULT.) Ce corps est liquide; il entre en ébullition à 77°. Il a une odeur extrêmement vive et suffocante. Sa densité est 1,66; sa densité de vapeur est 4,665. Si de ce nombre on retranche la densité du chlore 2,44, le reste, 2,225, représente sensiblement la densité de l'acide sulfureux : d'où l'on voit que 1 volume d'acide chlorosulfurique est formé de 1 volume de chlore et de 1 volume d'acide sulfureux. La formule SO^2Cl représente 2 volumes

L'acide chlorosulfurique est décomposé par l'eau ou par les bases en acide sulfurique et en acide chlorhydrique : $SO^2Cl + HO = SO^3 + HCl$.

L'acide chlorosulfurique n'est pas altéré quand on le distille sur de la baryte ou de la chaux anhydre ; mais lorsqu'on fait passer l'acide en vapeurs sur la base chauffée au rouge, il se forme un mélange de sulfate et de chlorure.

Le chlore humide agit sur l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique : $SO^2 + HO + Cl = SO^3 + HCl$.

L'iode agit sur l'acide sulfureux et forme avec lui un composé analogue à l'acide chlorosulfurique, qui a pour formule SO^2I. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'iode dans l'esprit de bois anhydre, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée. On distille avec précaution pour séparer l'esprit de bois du produit liquide ainsi obtenu qu'on dessèche ensuite dans le vide. On peut aussi le préparer en distillant de l'iode avec du sulfite de plomb bien desséché. Le produit est redistillé sur du mercure qui retient l'iode en excès.

L'acide *iodosulfurique* est un liquide incolore, oléagineux, d'une saveur très-piquante; il attaque fortement la peau. Il peut dissoudre le

soufre en se colorant en jaune. Ce soufre passe avec lui à la distillation.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide sulfureux à la température ordinaire, et sous l'influence de l'humidité, en produisant de l'eau et du soufre :

$$2HS + SO^2 = 2HO + 3S.$$

L'acide azotique agit vivement sur l'acide sulfureux, même à la température ordinaire, et le transforme en acide sulfurique.

Lorsqu'on fait agir l'acide sulfureux sur l'acide azotique au maximum de concentration, il se forme un composé cristallin (acide azotosulfurique) dont il sera parlé plus loin. Lorsque l'acide azotique contient de 27 à 34 pour 100 d'acide anhydre, comme l'acide du commerce par exemple, l'acide sulfureux donne lieu immédiatement à un dégagement de vapeurs rutilantes :

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

L'acide hypo-azotique ainsi formé se dissout dans l'acide azotique et la liqueur devient bleue ou verte, puis jaune ; mais si le dégagement d'acide sulfureux continue, il se forme du deutoxyde d'azote pur, entièrement absorbable par le sulfate de fer ; la liqueur se décolore complétement, et ne renferme que de l'acide sulfurique hydraté, lorsqu'on fait arriver un excès d'acide sulfureux ; il est impossible d'y découvrir la trace d'un composé oxygéné de l'azote.

L'acide sulfureux est aussi transformé en acide sulfurique par l'acide azotique très-dilué, pourvu que la température soit portée à 60 ou 80°.

Ces faits sont importants pour la théorie de la préparation en grand de l'acide sulfurique.

L'acide sulfureux est soluble dans l'eau, et peut même former un hydrate cristallin qui se dépose lorsqu'on fait arriver du gaz sulfureux humide dans un vase refroidi à — 10°. Cet hydrate a pour formule $SO^2,14HO$.

(M. A. DE LA RIVE.)

Quand on refroidit à une température voisine de zéro une dissolution très-concentrée d'acide sulfureux, on voit se former un dépôt abondant de cristaux transparents, accolés, qui paraissent dériver d'un prisme rhomboïdal oblique. Ces cristaux se dissolvent assez facilement dans l'eau et même dans l'alcool. Ils fondent à quelques degrés au-dessus de 0 en dégageant de l'acide sulfureux. Pour déterminer leur composition, on les sèche rapidement avec du papier Joseph, on les pèse et on les traite par une dissolution de chlore : l'acide sulfureux est ainsi transformé en acide sulfurique ; on le dose à l'état de sulfate de baryte. On arrive de cette manière à la formule $SO^2,9HO$. Le dépôt blanc cristallin que l'on obtient en évaporant de l'acide sulfureux liquide au contact de l'air humide, ou en faisant arriver du gaz sulfureux humide dans un récipient refroidi à — 10°, paraît être un mélange de l'hydrate et d'eau congelée précédent. La glace que l'on obtient par la *caléfaction* de l'acide sulfureux semble contenir aussi une certaine quantité de cet hydrate.

En exposant des mélanges d'eau et d'acide sulfureux aux températures de — 10° à — 12°, ou de + 10° à + 12° (dans des tubes fermés), on n'obtient pas d'autre combinaison que l'hydrate SO^2,9HO.

(M. I. PIERRE.)

L'eau dissout environ 50 fois son volume d'acide sulfureux et l'alcool 115 fois, à la température de 20 et sous la pression de 0^m,76.

La dissolution d'acide sulfureux présente toutes les propriétés chimiques du gaz sulfureux ; sa densité est de 1,04. (FOURCROY.) Elle se comporte comme un acide énergique, et peut même dissoudre plusieurs métaux en dégageant de l'hydrogène. On doit la conserver à l'abri du contact de l'air, parce que l'acide sulfureux absorbe rapidement l'oxygène et se transforme en acide sulfurique.

L'acide sulfureux a la propriété de décolorer la plupart des matières colorantes organiques : ainsi des violettes que l'on plonge dans une dissolution d'acide sulfureux deviennent en peu de temps complétement blanches. Cet acide ne détruit pas les matières colorantes en les blanchissant : lorsqu'on plonge, en effet, les violettes décolorées par l'acide sulfureux dans une liqueur alcaline, l'acide sulfureux se trouvant neutralisé par la base, les violettes se colorent en vert. Cette couleur verte doit être attribuée à la réaction de la liqueur alcaline sur la couleur bleue de la violette qui s'est régénérée.

La propriété que présente l'acide sulfureux d'agir sur certaines matières colorantes est utilisée dans le blanchiment de la soie et de la laine ; ces substances ne peuvent être blanchies par le chlore, qui leur communiquerait une teinte jaunâtre.

La théorie de l'action de l'acide sulfureux sur les matières colorantes n'est pas encore complétement établie. Quelques chimistes pensent que l'acide sulfureux, en raison de son affinité pour l'oxygène, décolore les substances colorantes en leur enlevant de l'oxygène ; d'autres admettent que l'acide sulfureux décompose l'eau en produisant de l'acide sulfurique et de l'hydrogène, qui, à l'état naissant, se combinerait avec la matière colorante pour former un *hydrure incolore*. Il paraît certain que, dans quelques cas, l'acide sulfureux ne fait que s'unir à la matière colorante pour produire une combinaison incolore. Ainsi, quand on plonge dans de l'acide sulfurique étendu une rose décolorée par l'acide sulfureux, on la voit reprendre sa couleur primitive.

L'acide sulfureux réagit sur l'acide hypo-azotique et forme un composé solide cristallisant en prismes droits rectangulaires, appelé *acide azotosulfurique*.

L'acide azotosulfurique a pour formule S^2AzO^9 ; on peut l'obtenir facilement en faisant réagir dans un tube de verre fermé aux deux bouts un mélange d'acide sulfureux liquide et d'acide hypo-azotique. Il se dépose bientôt dans le tube des cristaux d'acide azotosulfurique, et il se forme en outre un liquide bleu dont la nature n'a pas été déterminée.

(M. DE LA PROVOSTAYE.)

L'acide azotosulfurique se produit encore en faisant agir de l'acide sulfurique monohydraté sur de l'acide hypo-azotique :

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9.$$

(GAY-LUSSAC.)

L'acide azotosulfurique attire l'humidité de l'air ; il se décompose au contact de l'eau en produisant de l'acide sulfurique et des vapeurs nitreuses qui se dégagent. On peut le chauffer sans le décomposer ; il entre en fusion à 230° et produit un liquide jaune qui se prend en une masse soyeuse par le refroidissement : ce liquide entre en ébullition à une température peu élevée.

Plusieurs hypothèses ont été émises sur la constitution de l'acide azotosulfurique. On peut en effet représenter sa composition de différentes manières :

$$S^2AzO^9 \begin{cases} 2SO^2 + AzO^5. \\ 2SO^3 + AzO^3. \\ S^2O^5 + AzO^4. \end{cases}$$

Comme il nous paraît impossible de décider actuellement quel est l'arrangement moléculaire de l'acide azotosulfurique, nous représenterons ce composé par la formule S^2AzO^9 qui indique seulement les rapports des éléments constituant la combinaison.

Les cristaux d'acide azotosulfurique se formant quelquefois dans l'intérieur des chambres de plomb où se fabrique l'acide sulfurique, on leur a donné le nom de *cristaux des chambres de plomb*. On attribuait autrefois un rôle important à ces cristaux dans la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique ; mais il est démontré aujourd'hui que l'acide azotosulfurique ne se forme qu'accidentellement dans les chambres de plomb, lorsque l'eau ne s'y trouve pas en quantité suffisante.

Les seuls métaux qui soient attaqués par l'acide sulfureux appartiennent aux trois premières sections.

Lorsqu'on traite l'amalgame de potassium ou de sodium par une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, on obtient un mélange de sulfite et d'hyposulfite de potasse ou de soude, et de l'hydrogène se dégage. Quand on opère sur du potassium pur, il ne se forme que du sulfite de potasse.

L'acide sulfureux donne, avec le zinc, un mélange de sulfite et d'hyposulfite de zinc ; mais au bout de quelque temps, il se dépose du sulfure de zinc et il se forme du trithionate de zinc :

$$2(ZnO,S^2O^2) = ZnS + ZnO,S^3O^5.$$

La dissolution évaporée dégage de l'acide sulfureux et laisse pour résidu du soufre, du sulfure et du sulfate de zinc.

L'acide sulfureux aqueux dissout rapidement le fer. Cette dissolution se décompose par l'action de l'air ; il se forme ainsi un hyposulfate sulfuré. On s'explique aisément ce fait, car les sels de fer au maximum

décomposent les hyposulfites. C'est ainsi qu'avec le perchlorure de fer et l'hyposulfite de soude on obtient du tétrathionate de soude :

$$2(NaO,S^2O^2) + Fe^2Cl^3 = 2FeCl + NaCl + NaO,S^4O^5.$$

Le nickel se comporte avec l'acide sulfureux comme le zinc et le fer ; mais le cadmium et l'étain donnent un mélange de sulfite et de sulfure.

(MM. Fordos et Gélis.)

Une dissolution de sesquichlorure de fer est immédiatement colorée en rouge de sang par l'addition d'acide sulfureux ; il se forme du sulfate de sesqui-oxyde de fer ; mais comme il n'est pas stable, la liqueur passe au jaune et devient bientôt incolore, le sel étant ramené au minimum. L'acide sulfureux transforme les sels de bi-oxyde de cuivre en sels de protoxyde.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SULFUREUX LIQUIDE.

Ce liquide est incolore, très-mobile ; il entre en ébullition à — 8°, sous la pression de 759^{mm},18. (M. I. Pierre.) Sa densité est 1,45. En s'évaporant subitement, il produit un froid assez considérable pour solidifier le mercure et liquéfier quelques gaz comme le chlore, l'ammoniaque, etc. L'acide sulfureux évaporé dans le vide produit un froid qui peut descendre jusqu'à — 68°. (M. Bussy.)

Il se congèle lorsqu'on l'expose à la température de — 100° que donne le mélange d'éther et d'acide carbonique solide.

(M. Faraday, M. Mitchell.)

L'acide sulfureux liquide, projeté dans une capsule de platine chauffée au rouge, ne disparaît pas subitement ; il se conserve pendant longtemps à l'état liquide, en affectant une forme sphéroïdale.

Cette expérience constitue ce qu'on a appelé la *caléfaction de l'acide sulfureux*, et a donné lieu à des travaux intéressants de M. Boutigny. L'acide sulfureux, jeté sur une plaque métallique incandescente, se maintient à une température inférieure à son point d'ébullition, par conséquent au-dessous de — 10°. Aussi, lorsqu'on le met, dans cet état, en contact avec l'eau, ce dernier liquide se congèle immédiatement. L'expérience se fait ordinairement dans une petite capsule de platine que l'on porte au rouge en la plaçant dans la moufle d'un fourneau de coupelle. En y versant de l'acide sulfureux, puis une petite quantité d'eau, on en retire aussitôt la glace.

On remarquera tout ce qu'offre de curieux cette expérience qui donne pour résultat de la glace sortant d'une moufle chauffée au rouge.

ANALYSE DE L'ACIDE SULFUREUX.

Le soufre brûlé dans l'oxygène pur donne un volume d'acide sulfureux qui est sensiblement le même que celui de l'oxygène employé. Pour le

prouver, on remplit d'oxygène pur un ballon de verre qui est placé sur la cuve à mercure ; on y introduit un fragment de soufre placé dans une petite coupelle fixée à l'extrémité d'un fil de fer. On enflamme le soufre au moyen d'une forte lentille, et, après la combustion, on reconnaît que le mercure ne monte pas dans le ballon. La même expérience pourrait être faite avec une cloche courbe ; on chaufferait directement le soufre avec une lampe à l'alcool (*fig.* 280).

Fig. 280.

1 volume d'acide sulfureux contient donc 1 volume d'oxygène.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfureux la densité de l'oxygène, la différence représente le poids du soufre contenu dans 1 volume d'acide sulfureux :

2,2340 = densité de l'acide sulfureux;
1,1056 = densité de l'oxygène.

1,1284

Le nombre 1,1284 représente sensiblement le sixième de la densité de la vapeur de soufre obtenue directement par M. Dumas.

1 volume d'acide sulfureux contient donc 1 volume d'oxygène et $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre.

La quantité d'acide sulfureux qui sature 1 équivalent de base est 400. Ce nombre se compose de 1 équivalent de soufre = 200, et de 2 équivalents d'oxygène = 200. La formule de l'acide sulfureux est donc SO^2 ; elle correspond à 2 volumes, puisque les 2 équivalents d'oxygène représentent 2 volumes, et que l'acide sulfureux contient un volume d'oxygène égal au sien. D'après l'analyse précédente, 2 volumes d'acide sulfureux contiennent $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre ; d'où l'on voit que l'équivalent du soufre correspond à $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre.

PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFUREUX GAZEUX.

Dans l'industrie, on obtient généralement l'acide sulfureux en brûlant à l'air du soufre ou en grillant des pyrites.

Dans les laboratoires, on prépare cet acide par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux :

1° En chauffant dans un ballon de verre un mélange de 4 parties de soufre et de 5 parties de peroxyde de manganèse (*fig.* 281) :

$$S^2 + MnO^2 = MnS + SO^2$$

2° On introduit dans un ballon de verre un mélange d'acide sulfurique et de charbon que l'on chauffe ensuite avec précaution (*fig.* 281) : dans ce mode de préparation, on produit, outre l'acide sulfureux, de l'acide

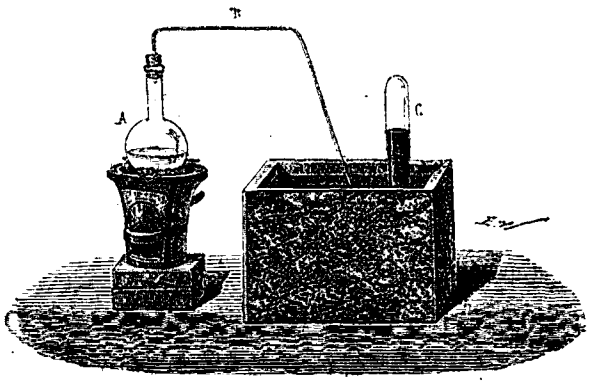


Fig. 281.

A, ballon de verre où se trouve le mélange destiné à produire l'acide sulfureux.
B, tube de dégagement.
C, éprouvette remplie de mercure.

carbonique, de l'oxyde de carbone et des traces d'hydrogène carboné : on ne peut donc employer cette méthode, d'ailleurs très-économique, que dans les cas où l'acide carbonique et l'oxyde de carbone ne nuisent pas : par exemple, quand on veut préparer des sulfites ou de l'acide sulfureux en dissolution, car cet acide décompose les carbonates et déplace l'acide carbonique de sa dissolution aqueuse. Dans l'industrie, on emploie quelquefois ce mode de préparation de l'acide sulfureux pour obtenir cet acide en dissolution dans l'eau ou pour former des sulfites.

On démontre la présence de l'oxyde de carbone dans les gaz provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le charbon, en recevant ces gaz dans une éprouvette qui contient de la potasse ; on obtient un résidu non absorbable par la potasse, brûlant avec une flamme bleue, et présentant toutes les propriétés de l'oxyde de carbone.

3° On chauffe dans un ballon de verre du cuivre ou du mercure avec de l'acide sulfurique concentré (*fig.* 281).

$$2(SO^3,HO) + Cu = CuO,SO^3 + 2HO,SO^2.$$

Lorsqu'on emploie le cuivre pour préparer l'acide sulfureux, on doit mettre d'abord quelques charbons sous le ballon pour déterminer la réaction de l'acide sur le métal ; mais dès que les premières bulles d'acide sulfureux commencent à se dégager, il faut s'empresser d'enlever tous les charbons, sinon le dégagement de gaz, devenu très-rapide, déterminerait l'introduction du mélange dans le tube de dégagement.

Dans cette réaction, il se forme d'abord un corps brun qui reste en

suspension dans la liqueur et qui n'est autre que le sulfure de cuivre Cu^2S, qu'on peut recueillir en ajoutant de l'eau et lavant rapidement le précipité. Il se dépose ensuite un mélange en proportions variables de sulfure et d'oxysulfure de cuivre. (M. Maumené.)

L'action du mercure sur l'acide sulfurique est moins vive que celle du cuivre.

Le gaz sulfureux est souvent humide. On peut le dessécher en le faisant passer sur du chlorure de calcium ou dans de l'acide sulfurique concentré. Mais, le plus souvent, lorsque l'acide sulfureux est préparé au moyen d'un métal et de l'acide sulfurique, l'excès de ce dernier acide retient l'humidité, et il est alors inutile de dessécher le gaz.

PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFUREUX LIQUIDE.

L'acide sulfureux est un des gaz qui se liquéfient le plus facilement. Pour l'obtenir à l'état liquide, on attaque, dans un ballon A (*fig.* 282),

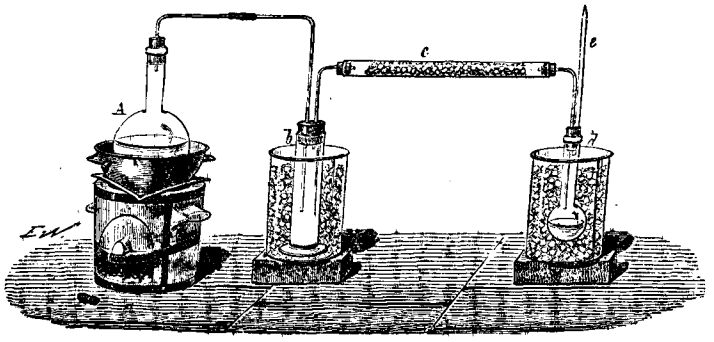


Fig. 282.

du cuivre par de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le tube de dégagement avec une éprouvette *b* plongée dans un mélange de glace pilée et de sel marin. Cette éprouvette est destinée à condenser l'eau et les impuretés entraînées par le gaz. De l'éprouvette, le gaz passe à travers un tube horizontal *c* renfermant du chlorure de calcium qui achève de le dessécher, puis il se rend dans un petit ballon *d* placé dans un mélange réfrigérant. C'est là qu'il se liquéfie. Le ballon *d* porte un tube effilé *e* pour laisser sortir l'air de l'appareil au commencement de l'opération, et les portions du gaz qui ne se seraient pas liquéfiées. L'acide liquide doit être conservé dans un flacon bouché à l'émeri et entouré de glace, ou dans un matras fermé à la lampe.

PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN DISSOLUTION DANS L'EAU.

La dissolution d'acide sulfureux est souvent employée dans les laboratoires comme réactif. On l'obtient en faisant arriver le gaz sulfureux dans

de l'eau distillée que l'on a purgée d'air par l'ébullition. L'acide sulfureux passe d'abord dans un flacon laveur (*fig.* 283) qui retient l'acide sulfurique entraîné par le dégagement du gaz qui se fait toujours rapidement.

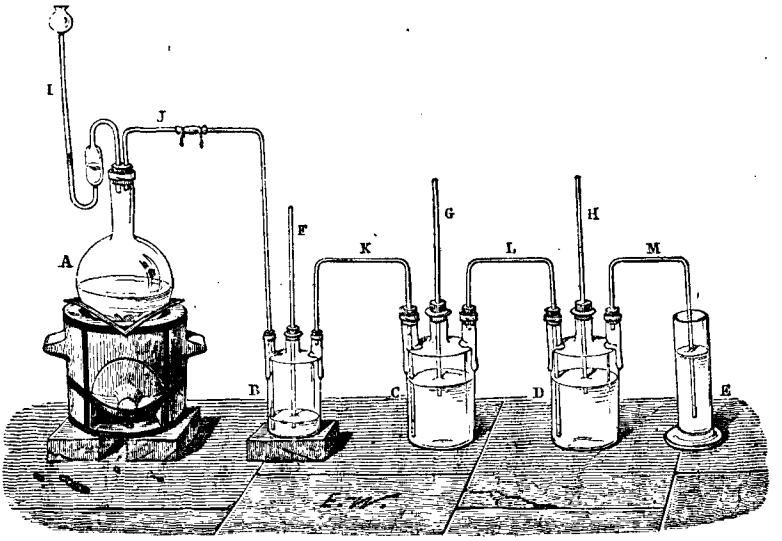


Fig. 283.

A, ballon contenant de la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique.
B, flacon laveur.
C, D, flacons de Woulf remplis d'eau distillée et bouillie.
E, éprouvette contenant une dissolution alcaline.
I, F, G, H, tubes de sûreté.
J, K, L, M, tubes de communication.

La dissolution d'acide sulfureux étant altérée par l'oxygène de l'air, doit être mise dans un flacon qu'elle remplit entièrement. Toutefois cette dissolution contient presque toujours une petite quantité d'acide sulfurique; et même des traces d'acide hyposulfurique.

(M. JAQUELAIN.)

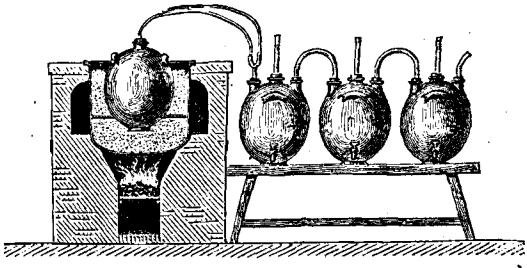


Fig. 284.

Pour préparer en grand la dissolution d'acide sulfureux, on introduit dans une bombonne en grès, placée sur un bain de sable (*fig.* 284), le mélange destiné à dégager l'acide sulfureux qui, à l'aide de tubes en plomb, vient se rendre dans une série de tourilles remplies d'eau et munies de tubes de sûreté.

DOSAGE.

Pour séparer le gaz acide sulfureux d'un mélange gazeux, il faut introduire dans ce mélange, placé dans une éprouvette graduée, une baguette de verre enduite d'empois et roulée dans du peroxyde de manganèse en poudre fine. Le peroxyde de manganèse n'absorbe que l'acide sulfureux en formant un mélange de sulfate et d'hyposulfate de manganèse :

$$3SO^2 + 2MnO^2 = MnO,SO^3 + MnO,S^2O^5.$$

La différence de volume indique la quantité d'acide sulfureux qui a été absorbée. (GAY-LUSSAC.)

Un mélange d'acide plombique (oxyde puce de plomb) et de borax peut aussi servir à séparer l'acide sulfureux d'un mélange gazeux; le borax et l'acide plombique portent uniquement leur action sur l'acide sulfureux qui est absorbé et transformé en sulfate de plomb.

Fig. 285.

Pour doser l'acide sulfureux contenu dans une liqueur, il faut la colorer par quelques gouttes d'une dissolution d'indigo et y verser, au moyen d'une burette graduée (*fig.* 285), une dissolution titrée de chlorure de chaux. Le chlore détruit d'abord l'acide sulfureux, et ce n'est que lorsque la transformation est complète, que la première goutte de chlorure fait disparaître la couleur bleue. Le volume de l'acide sulfureux se calcule alors, d'après le nombre de degrés qui ont été employés : 1 volume d'acide sulfureux correspond à 1 volume de chlore.

Lorsque l'acide sulfureux est en quantité minime, on peut le doser au moyen d'une dissolution d'iode étendue et titrée. L'acide sulfureux et l'iode forment en présence *de l'eau, de l'acide iodhydrique* et de l'acide sulfurique :

$$SO^2 + I + HO = SO^3 + HI.$$

Pour doser l'acide sulfureux par ce procédé, il faut ajouter une petite quantité d'empois à la dissolution d'acide sulfureux, puis avec une burette graduée, verser la teinture d'iode titrée jusqu'à ce que la liqueur se colore en bleu. La quantité de solution normale employée permet de calculer celle de l'acide sulfureux.

USAGES.

L'acide sulfureux est employé dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Il sert aussi en médecine dans le traitement des maladies de la peau.

L'acide sulfureux liquide est employé avec avantage au blanchiment de la soie et de la laine. (M. CHEVREUL.)

La dissolution d'acide sulfureux sert dans l'analyse à précipiter les acides sélénieux et tellureux de leurs dissolutions ou de leurs combinaisons

salines. Elle peut aussi servir à ramener au minimum les combinaisons oxygénées au maximum : ainsi l'acide arsénique est transformé en acide arsénieux par l'acide sulfureux :

$$AsO^5 + 2SO^2 = AsO^3 + 2SO^3.$$

L'acide sulfureux a servi à M. Bunsen pour établir une méthode générale de volumétrie dans laquelle on cherche à réduire ou à oxyder les substances qui doivent être dosées. Le principe sur lequel elle se fonde consiste à mettre en liberté une quantité d'iode équivalente à la substance que l'on veut déterminer, et à doser cet iode à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfureux. Pour éviter l'erreur qui résulte de la fixation de l'oxygène sur l'acide sulfureux pendant la préparation de la liqueur d'épreuve, il est bon d'en préparer 20 à 30 litres à la fois. Dans ce but, on ajoute à une vingtaine de litres d'eau distillée une solution concentrée d'acide sulfureux jusqu'à ce que 100 parties d'eau renferment 0,03 partie d'acide sulfureux.

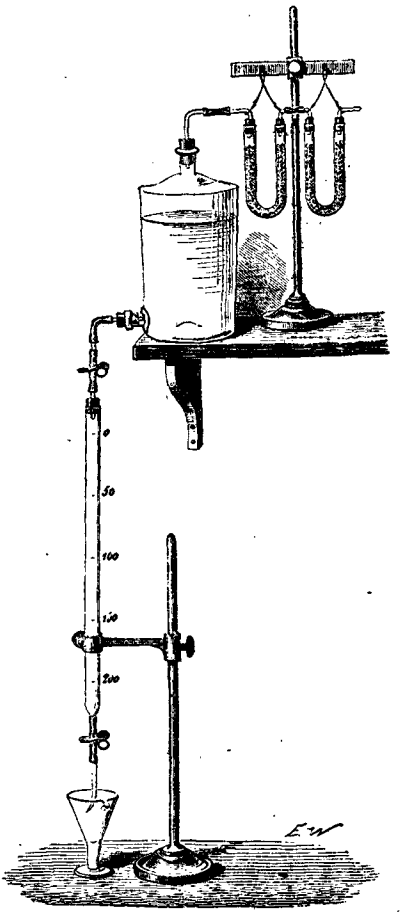


Fig. 286.

Pour conserver intacte une si grande quantité d'eau sulfureuse, on emploie l'appareil suivant indiqué par Fresenius. Il se compose d'un grand flacon (*fig.* 286) dans lequel on introduit la dissolution d'acide sulfureux. Ce flacon est mis en rapport à l'aide d'un tube en caoutchouc et d'un tube de verre courbé à angle droit avec deux autres tubes en U. Le premier tube est rempli de phosphore, et le second d'hydrate de potasse. De cette manière, l'air qui peut être dans le flacon est dépouillé de son oxygène et la petite quantité d'acide phosphoreux ou d'air ozonifié est arrêtée par la potasse. A la partie inférieure du flacon, est adapté un tube de verre communiquant, à l'aide d'un caoutchouc, avec un autre tube gradué destiné à mesurer la solution d'acide sulfureux. Ce tube contient 200 centimètres cubes, et est divisé de 50 en

50 centimètres cubes. Les deux tubes en caoutchouc qui se trouvent aux extrémités du tube gradué se ferment à l'aide de pinces.

ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique occupe un rang des plus importants parmi les produits employés dans l'industrie et dans les laboratoires. Il était inconnu des anciens ; ce n'est qu'à la moitié du dixième siècle qu'il en est fait mention dans les écrits de Rhazès. Albert le Grand le désigne sous le nom de *soufre des philosophes ;* enfin, à la fin du quinzième siècle, Basile Valentin indique la manière de le préparer, et le siècle suivant, Gérard Dorneus décrit ses propriétés sous le nom d'*esprit* ou *huile de vitriol.* Lavoisier a établi le premier sa composition.

Cet acide peut être étudié sous différents états :

Acide sulfurique anhydre..... = SO^3.

Acide de Nordhausen..... = $(SO^3)^2,HO$.

Acide monohydraté du commerce..... = SO^3,HO.

Autres hydrates { ..... = $SO^3,2HO$. ..... = $SO^3,3HO$.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. SO^3.

S.....	200,00.....	40,00.....	$\frac{1}{5}$ de vol.
O^3.....	300,00.....	60,00.....	3 vol.
	500,00	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire et se présente sous la forme de houppes blanches et soyeuses comme l'amiante. On peut le comprimer entre les doigts sans qu'il les brûle. Sa densité est 1,97. (M. Bussy.) Il entre en fusion à 25°, et se volatilise à une température qui ne dépasse pas 30°. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique anhydre étant très-rapproché de son point de fusion, il arrive quelquefois qu'en chauffant rapidement ce corps pour le faire fondre, on le fait passer aussitôt à l'état de vapeur; il peut se produire alors une sorte de détonation.

L'acide sulfurique anhydre peut subir deux modifications isomériques, l'une fondant très-facilement vers 18 degrés, et l'autre ne se liquéfiant que vers 100°. La première modification se présente dans l'acide qui a été distillé ou fondu à une température élevée ; cette modification est peu stable et donne spontanément naissance à la seconde.

(M. Marignac.)

La densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre est 2,763 d'après M. Mitscherlich.

L'acide sulfurique anhydre, en vapeurs ou à l'état solide, ne rougit

pas le papier de tournesol qu'on a desséché préalablement avec soin.

L'acide sulfurique anhydre mis en contact avec un excès d'iode paraît se combiner avec ce corps et se transforme en une masse brune visqueuse. Quand on opère sur 10 parties d'acide et 1 partie d'iode, on obtient un produit cristallin d'un beau vert, qui se liquéfie vers 30° et qui abandonne tout l'acide qu'il contient quand on le soumet à la distillation. (M. WACH.)

Le soufre se comporte d'une manière analogue avec l'acide sulfurique anhydre. Un mélange de 5 parties d'acide et 1 partie de soufre donne un liquide brun et transparent; avec 7 parties d'acide, on obtient un liquide vert, et avec 10 parties un liquide bleu qui peut communiquer une teinte bleue à une grande masse d'acide fumant. Ces produits se décomposent facilement, sous l'influence d'une légère élévation de température en dégageant de l'acide sulfureux. Le contact de l'eau détermine immédiatement leur décomposition en soufre, acide sulfureux et acide sulfurique. Le soufre paraît être simplement dissous par l'acide sulfurique anhydre : en effet, si l'on soumet de l'acide de Nordhausen à la distillation en mettant du soufre dans le récipient, et qu'on ferme hermétiquement l'appareil distillatoire quand l'opération est terminée, l'acide anhydre abandonne peu à peu le soufre et repasse dans la cornue où il est absorbé par l'acide aqueux à mesure que celui-ci se refroidit.

Le phosphore s'enflamme au contact de l'acide sulfurique anhydre, il se forme de l'acide phosphorique, et il se dépose du soufre si l'on opère en vase clos.

Lorsqu'on fait arriver de l'acide sulfureux dans un récipient contenant de l'acide sulfurique anhydre, et entouré de glace, on obtient un produit liquide qu'on sépare de l'excès d'acide par décantation. Ce liquide est incolore, fumant, et plus volatil que l'acide sulfurique anhydre. L'eau et un grand nombre de corps en dégagent de l'acide sulfureux. Il produit avec l'ammoniaque du sulfate et du sulfite d'ammoniaque. (M. H. ROSE.)

L'acide sulfurique anhydre ou hydraté n'absorbe pas le bi-oxyde d'azote quand on opère à l'abri de l'air (M. KŒNE); mais en présence de l'air ou de l'oxygène, il se forme une combinaison cristalline qui n'est autre que l'acide azotosulfurique. (Voy. *Acide sulfureux.*)

L'acide sulfurique anhydre se combine avec certains acides, et notamment avec l'acide permanganique.

Soumis à l'influence d'une chaleur rouge, l'acide sulfurique anhydre se décompose en acide sulfureux et en oxygène.

L'hydrogène sulfuré sec décompose instantanément l'acide sulfurique anhydre; il se produit de l'eau ainsi que du soufre qui se dissout dans l'acide restant en le colorant en bleu.

L'acide sulfurique anhydre est, à la température ordinaire, sans action sur le sulfure de carbone exempt d'eau; toutefois, au bout d'un certain temps, les deux composés se mélangent intimement lorsqu'ils sont

pris dans des proportions égales, et constituent un liquide fumant dans lequel l'acide sulfurique est contenu à l'état de dissolution; ce liquide se prend en cristaux feutrés qui fument à l'air, et finissent peu à peu par noircir; ce qui est dû probablement à la transformation du sulfure de carbone en acide sulfurique avec dépôt de charbon.

L'acide sulfurique anhydre résiste à l'action d'une forte batterie galvanique, mais la décomposition a lieu lorsqu'on l'additionne de son poids d'acide sulfurique monohydraté, refroidi à 0°. Le pôle négatif s'entoure de franges bleues produites par le soufre réduit en présence de l'acide sulfurique non décomposé, tandis qu'il se dégage des bulles d'oxygène au pôle positif. (M. Geuther.)

L'acide sulfurique anhydre possède une grande affinité pour l'eau; exposé à l'air, il répand des vapeurs blanches très-épaisses et attire rapidement l'humidité; mis en contact avec l'eau, il s'hydrate en faisant entendre un bruit semblable à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. C'est à cause de cette grande affinité pour l'eau qu'il brûle et noircit la plupart des matières organiques.

ANALYSE.

On peut analyser l'acide sulfurique anhydre en le décomposant par la chaleur : on obtient ainsi 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène. Nous avons démontré précédemment que 2 volumes d'acide sulfureux représentent 1 équivalent de cet acide SO^2; d'ailleurs 1 volume d'oxygène correspond à 1 équivalent : l'acide sulfurique anhydre est donc formé par la combinaison de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxygène; sa formule est SO^3.

Cette formule représente $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre et 3 volumes d'oxygène condensés en 2 volumes. En effet :

Le tiers de la densité de la vapeur de soufre	= 2,2180
Trois fois la densité de l'oxygène.....	= 3,3171
	5,5351

Ce nombre, divisé par 2, donne 2,76755, qui se confond avec la densité 2,763 trouvée directement.

1 volume de vapeur de soufre et 9 volumes d'oxygène produisent donc 6 volumes de vapeur d'acide sulfurique.

PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

On a vu précédemment qu'on obtient de l'acide sulfurique anhydre en faisant passer sur de la mousse de platine légèrement chauffée un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène; mais on prépare ordinairement l'acide sulfurique anhydre en distillant à une température de 150° à 200° l'acide de Nordhausen, qui peut donner par la distillation

le quart environ de son poids d'acide sulfurique anhydre (*fig.* 287).

Le récipient doit être maintenu à une température qui ne dépasse pas 10° ; il faut éviter, dans l'appareil de distillation, l'emploi des bouchons et du lut, qui seraient détruits par les vapeurs acides.

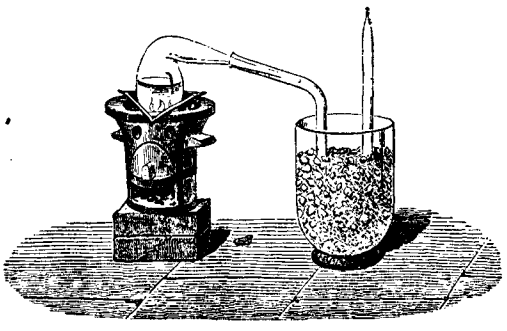


Fig. 287.

L'acide sulfurique anhydre se forme encore dans la distillation du bisulfate de potasse ou de soude, ou de quelques sulfates anhydres et décomposables à une température qui n'est pas assez élevée pour transformer en acide sulfureux et en oxygène l'acide sulfurique devenu libre. Cet acide peut être également obtenu par la distillation d'un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'acide sulfurique monohydraté.

Il se produit enfin lorsqu'on chauffe le perchlorure de phosphore avec de l'acide sulfurique concentré :

$$PhCl^5 + 5(SO^3,HO) = 5HCl + PhO^5 + 5SO^3.$$

(M. Barreswil.)

ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN. $(SO^3)^2,HO$.

On peut considérer l'acide de Nordhausen comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté, ou comme une combinaison de 2 équivalents d'acide anhydre avec un seul équivalent d'eau.

PROPRIÉTÉS.

L'acide de Nordhausen est liquide, ordinairement coloré en brun. Cette couleur est étrangère à sa constitution, et paraît due à la présence de matières organiques qui ont été carbonisées par l'acide sulfurique : en effet, la dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté est incolore, et cette dissolution se comporte exactement dans toutes ses réactions comme l'acide de Nordhausen.

Cet acide est fumant; il peut cristalliser par le froid. Il agit sur l'eau avec d'autant plus d'énergie, qu'il contient plus d'acide anhydre. Chauffé légèrement, il dégage des vapeurs d'acide sulfurique anhydre et se transforme en acide monohydraté SO^3,HO.

Il dissout le soufre en prenant les diverses teintes que nous avons indiquées en parlant de l'action du soufre sur l'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique de Nordhausen a la propriété de dissoudre l'indigo avec beaucoup plus de facilité que l'acide sulfurique ordinaire ; pour

dissoudre 1 partie d'indigo, il faut employer 8 parties de cet acide, tandis qu'il suffit de 4 parties d'acide de Nordhausen pour produire le même effet : aussi dans la teinture en bleu l'emploie-t-on de préférence pour cet usage. De plus, l'acide de Nordhausen a, sur l'acide sulfurique ordinaire, l'avantage de ne contenir jamais d'acide azotique, qui agit sur l'indigo et le détruit rapidement en le transformant en une matière jaune.

PRÉPARATION.

On prépare l'acide de Nordhausen en distillant le sulfate de protoxyde de fer, qui a pour formule $FeO,SO^3,7HO$. Ce sel, préalablement desséché, est décomposé par la distillation :

$$2(FeO,SO^3) = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3.$$

Si le sulfate de fer était entièrement sec, il devrait donner de l'acide sulfurique anhydre ; mais comme il retient toujours une certaine quantité d'eau, cette eau se retrouve dans les produits de la distillation.

Les renseignements publiés par M. Péligot ont appris qu'aux envi-

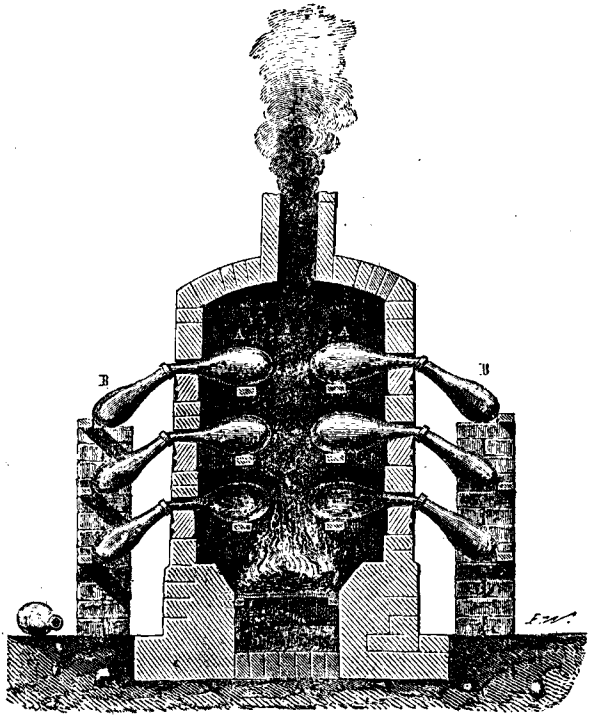


Fig. 288.

rons de Prague, où la fabrication de l'acide de Nordhausen s'exécute maintenant en grand, le sel de fer soumis à la distillation est presque

toujours un sel de fer au maximum, qu'on obtient en exposant à l'air le sulfate de protoxyde de fer. La distillation de ce sel est plus avantageuse que celle du sulfate de protoxyde de fer, parce qu'elle n'est pas accompagnée d'acide sulfureux, dont la formation doit être considérée comme une perte véritable.

Le sulfate de fer que l'on emploie en Bohême est d'abord desséché ; on l'introduit ensuite dans des cornues de terre A,A qui communiquent avec des récipients B,B destinés à condenser l'acide sulfurique. Chaque four contient un grand nombre de cornues (*fig.* 288); 100 kilogrammes de sulfate de fer donnent 45 kilogrammes d'acide fumant.

Quelques tentatives ont été faites pour produire en grand de l'acide anhydre ou fumant, sans avoir recours à la distillation du sulfate de fer. Un appareil a été installé à la fabrique de produits chimiques de Loos, près de Lille, pour transformer l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre en acide sulfurique anhydre par l'oxygène de l'air au moyen de l'éponge de platine.

Mais ce mode de transformation a dû être abandonné, parce qu'il était nécessaire, pour obtenir l'acide anhydre, de dessécher l'air avant de le laisser pénétrer dans l'appareil de combustion. De plus, l'éponge de platine, après quelques semaines d'action, perdait de sa porosité, et n'agissait plus qu'incomplétement. Cette porosité était détruite, tant par le retrait naturel que subissait l'éponge de platine, que par les matières pulvérulentes provenant des cendres de soufre brut entraînées par le courant d'acide sulfureux.

Il serait à désirer que l'acide de Nordhausen fût fabriqué en France avec plus d'économie ; en effet, l'acide qui se vend en Bohême 36 francs les 100 kilogrammes vaut en France 140 francs. L'importation nous amène une quantité d'acide sulfurique de Nordhausen qui s'élève environ à 30000 kilogrammes.

On prépare actuellement une certaine quantité d'acide sulfurique fumant en distillant dans des cornues de grès du bisulfate de soude ou du bisulfate de potasse, qu'on dessèche préalablement. Les premiers produits qui distillent sont très-aqueux; l'acide fumant passe ensuite à la distillation et on le recueille dans une série de bombonnes disposées à la manière ordinaire. Le résidu de l'opération consiste en sulfate neutre de potasse ou de soude qu'on peut transformer en bisulfate en le traitant par l'acide sulfurique ordinaire.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE, OU ACIDE ANGLAIS. SO^3,HO.

Cet acide est liquide, incolore, inodore. Sa densité à 20° est 1,842. Sa consistance oléagineuse lui a fait donner le nom d'*huile de vitriol,* à une époque où on le retirait du sulfate de fer (vitriol vert).

Il rougit fortement le tournesol, en lui donnant une teinte *pelure d'oignon,* même quand on le mélange avec 1000 fois son poids d'eau. Il est

regardé comme un des acides les plus énergiques que l'on connaisse. L'acide sulfurique chasse presque tous les autres acides de leurs combinaisons salines ; mais il est lui-même déplacé par quelques acides moins volatils que lui, tels que les acides phosphorique, borique, silicique.

Il détruit un grand nombre de matières organiques, en s'emparant de leur eau. Il décompose rapidement les membranes animales et agit comme un violent poison, quand on l'introduit dans les organes.

Exposé à un froid de — 34°, il cristallise en prismes réguliers à six pans ; il entre en ébullition à la température de 326°. La distillation de l'acide sulfurique doit être faite dans une cornue de verre, dont le col s'engage dans un récipient qui ne porte pas de bouchon et qui n'est pas refroidi. Cette distillation est dangereuse à cause des soubresauts qui l'accompagnent presque toujours et qui peuvent briser la cornue. D'après les conseils de Gay-Lussac, on évite les soubresauts en mettant dans l'acide des fils de platine autour desquels les bulles de vapeur se forment plus régulièrement.

Toutefois il est préférable d'opérer la distillation en chauffant latéralement la cornue à une petite distance du niveau de l'acide (*fig.* 289). La vapeur se condense sans que le récipient soit refroidi.

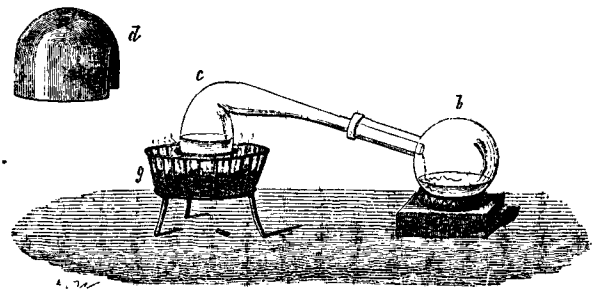


Fig. 289.

g, grille à double galerie. — *c*, cornue contenant l'acide sulfurique. — *b*, récipient dans lequel se condensent les vapeurs d'acide sulfurique. — *d*, coiffe en tôle destinée à préserver la cornue des courants d'air.

Pour rectifier l'acide sulfurique avec facilité, M. Lemercier a proposé l'emploi d'une grille demi-sphéroïdale à double cavité, que l'on place sur un fourneau ordinaire. On met la cornue dans la cavité intérieure ; dans la cavité extérieure qui enveloppe la première, on dispose des charbons qui chauffent la cornue latéralement et d'une manière égale.

A la température ordinaire, l'acide sulfurique n'émet pas sensiblement de vapeurs : ainsi une dissolution de chlorure de baryum ne se trouble pas quand on la laisse pendant plusieurs jours dans le vide à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique. Il suffirait qu'une trace de cet acide arrivât au contact de la dissolution pour y déterminer un précipité blanc de sulfate de baryte.

Les vapeurs d'acide sulfurique sont décomposées par une chaleur rouge et donnent naissance à de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'oxygène.

Les métalloïdes ont en général peu d'action sur l'acide sulfurique ; le

charbon le transforme cependant en acide sulfureux, en passant lui-même à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Le soufre, chauffé avec l'acide sulfurique, produit de l'eau et de l'acide sulfureux :

$$S + 2(SO^3,HO) = 3SO^2 + 2HO.$$

L'acide sulfurique exposé à l'air prend une teinte noire, due à la présence de quelques poussières organiques qu'il a décomposées ; on décolore cet acide en le faisant chauffer légèrement : les matières étrangères sont complétement détruites : dans ce cas elles forment de l'acide carbonique qui se dégage avec une petite quantité d'acide sulfureux.

Un grand nombre de métaux sont attaqués par l'acide sulfurique.

Quelques-uns, comme le zinc, mis en contact avec de l'acide sulfurique très-étendu, décomposent l'eau pour former des sulfates en dégageant de l'hydrogène :

$$Zn + SO^3,HO = ZnO,SO^3 + H.$$

D'autres métaux, comme le plomb, le cuivre, le mercure et l'argent, décomposent l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur et le transforment en acide sulfureux en s'unissant à l'acide non décomposé :

$$Cu + 2(SO^3,HO) = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

ACTION DE L'EAU SUR L'ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ.

L'acide sulfurique monohydraté possède une grande affinité pour l'eau. On constate cette affinité, soit directement, en mêlant de l'acide et de l'eau, soit en faisant réagir l'acide sulfurique sur des matières organiques.

Le bois immergé dans l'acide sulfurique monohydraté, noircit aussitôt; l'hydrogène et l'oxygène de la matière organique se combinent pour former de l'eau. Il a été admis pendant longtemps que le corps noir qui se forme à la surface du bois plongé dans l'acide sulfurique concentré était du charbon ; il est démontré aujourd'hui que cette substance contient, il est vrai, moins d'oxygène et d'hydrogène que le bois, mais n'est pas du carbone pur.

L'acide sulfurique, exposé à l'air humide, augmente beaucoup de volume et absorbe jusqu'à 15 fois son poids d'eau : l'acide sulfurique, mêlé avec l'eau, produit une élévation de température qui peut quelquefois dépasser 100°. La chaleur produite atteint son maximum en mélangeant 500 grammes d'acide sulfurique avec 150 grammes d'eau.

Le mélange d'acide sulfurique et d'eau doit être fait avec certaines précautions; pour éviter la rupture du vase où le mélange est effectué, il faut toujours avoir soin de verser l'acide sulfurique dans l'eau et remuer la liqueur après chaque addition d'acide. Si l'eau était versée dans l'acide sulfurique, la chaleur dégagée à l'endroit même où l'eau se trouve en présence d'un excès d'acide pourrait briser le vase. Ce vase doit être

placé dans une terrine pleine d'eau froide afin qu'il ne s'échauffe pas trop.

L'acide sulfurique, mélangé avec de la neige, donne de la chaleur ou du froid, selon les proportions d'acide et de neige employées. L'acide, en se combinant avec l'eau, dégage de la chaleur; la neige, au contraire, en absorbe pour passer à l'état liquide. Suivant que l'un ou l'autre de ces deux effets prédomine, il y a élévation ou abaissement de température. Ainsi 4 parties d'acide sulfurique et 1 partie de neige produisent de la chaleur ; et 4 parties de neige et 1 partie d'acide donnent du froid.

Lorsque l'acide sulfurique est mélangé avec de l'eau, on reconnaît qu'après le refroidissement de la liqueur, le volume du mélange est moindre que la somme des volumes occupés par les deux corps pris isolément. La contraction maximum est de 3 pour 100 du volume primitif; il se forme, dans ce cas, des hydrates à proportions définies dont nous indiquerons les propriétés.

ACIDE SULFURIQUE BIHYDRATÉ. $SO^3,2HO$.

Cet hydrate s'obtient en mêlant 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'acide monohydraté. Il est liquide à la température ordinaire ; sa densité à 15° est 1,78.

Lorsqu'il est maintenu à la température de — 4°, il laisse déposer de beaux cristaux volumineux et transparents, qui sont des prismes rhomboïdaux. Chauffé à + 200°, il perd 1 équivalent d'eau et se transforme en acide sulfurique monohydraté.

Il arrive quelquefois que des cristaux de cet hydrate se déposent dans les flacons qui contiennent de l'acide ordinaire, lorsque cet acide est faible et que la température extérieure est suffisamment basse.

ACIDE SULFURIQUE TRIHYDRATÉ. $SO^3,3HO$.

Cet acide est préparé en mélangeant 1 équivalent d'acide ordinaire avec 2 équivalents d'eau.

Cet hydrate s'obtient encore en concentrant dans le vide à 100° l'acide sulfurique étendu; l'excès d'eau se dégage, et il reste l'hydrate $SO^3,3HO$.

Le maximum de contraction de volume qu'éprouve le mélange d'eau et d'acide sulfurique s'observe lorsqu'on mêle les deux corps dans les proportions qui doivent constituer l'acide trihydraté. Ce phénomène a fait regarder l'acide à 3 équivalents d'eau comme une combinaison et non un mélange d'acide sulfurique et d'eau.

Cet hydrate, de même que le précédent, présente peu de stabilité.

ANALYSE.

La composition de l'acide sulfurique est déterminée, en soumettant un poids connu de soufre à l'action de l'acide azotique bouillant qui le trans-

forme en acide sulfurique. Il faut alors ajouter dans la liqueur un poids également connu d'oxyde de plomb, l'évaporer et calciner le résidu pour chasser l'excès d'acide azotique ; il reste un mélange de sulfate de plomb anhydre, et d'oxyde de plomb qui a dû être employé en excès.

La différence entre le poids de ce mélange et celui du soufre et de l'oxyde de plomb donne la quantité d'oxygène qui s'est combinée avec le soufre pour former l'acide sulfurique.

Il a été reconnu ainsi que 100 parties d'acide sulfurique sont formées de :

40,00 de soufre ;
60,00 d'oxygène.

100,00

Ce qui correspond à :

200,00 = 1 équivalent de soufre ;
300,00 = 3 équivalents d'oxygène.

500,00 = 1 équivalent d'acide sulfurique.

Cette analyse se trouve confirmée par la décomposition de l'acide sulfurique anhydre en 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène.

La quantité d'eau contenue dans l'acide sulfurique hydraté est appréciée, en faisant chauffer un poids déterminé de cet acide avec un excès d'oxyde de plomb également connu. La perte de poids qu'éprouve ce mélange par la calcination, fait connaître la quantité d'eau contenue dans l'acide hydraté.

L'expérience prouve que 612,5 d'acide monohydraté perdent exactement 112,5 d'eau ou 18,3 pour 100, ce qui correspond à la formule SO^3,HO.

La densité de vapeur de l'acide sulfurique monohydraté est représentée par 2,15. (M. Bineau.) Un équivalent d'acide sulfurique anhydre SO^3 correspond à 2 volumes dont le poids est représenté par $2 \times 2{,}763 = 5{,}526$; 1 équivalent d'eau HO ou 2 volumes de vapeur ont un poids égal à $2 \times 0{,}622 = 1{,}244$; en ajoutant ce nombre au précédent, on obtient 6,766, dont le tiers 2,253 représente sensiblement la densité de vapeur de l'acide sulfurique monohydraté. D'où l'on voit que cet acide est formé de 2 volumes de vapeur d'acide anhydre et de 2 volumes de vapeur d'eau condensés en 3 volumes, qui représentent 1 équivalent SO^3,HO.

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

La fabrication de l'acide sulfurique a atteint aujourd'hui un haut degré de perfection. La quantité d'acide produite avec un poids donné de soufre, dans les fabriques bien dirigées, se rapproche beaucoup dans la pratique de la quantité indiquée par la théorie. De plus, les frais de fabrica-

tion sont peu élevés lorsqu'ils se rapportent à une grande production, et que les appareils ont été convenablement construits.

Pour rendre la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique facile à comprendre, nous rappellerons les réactions suivantes :

1° L'acide sulfureux et l'acide azotique se décomposent réciproquement pour former de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique :

$$SO^3 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

2° L'acide hypo-azotique, dans son contact avec l'eau, se change en deutoxyde d'azote et en acide azotique :

$$3AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5,HO) + AzO^2.$$

3° Le deutoxyde d'azote, en contact avec l'oxygène, se transforme en acide hypo-azotique :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

4° L'acide hypo-azotique, en réagissant sur l'acide sulfurique, peut donner naissance à de l'acide azotique et à de l'acide azotosulfurique :

$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9.$$

5° L'acide azotosulfurique se produit aussi, comme il a été dit plus haut, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypo-azotique :

$$2SO^2 + 2AzO^4 = S^2AzO^9 + AzO^3.$$

6° L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau, et donne de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du deutoxyde d'azote :

$$3S^2AzO^9 + 7HO = 6(SO^3,HO) + AzO^5,HO + 2AzO^2.$$

La production de l'acide azotosulfurique ne doit se présenter que rarement dans la fabrication de l'acide sulfurique. En effet, la quantité d'eau ou de vapeur d'eau est toujours beaucoup trop considérable pour qu'on puisse admettre l'existence de l'acide azotosulfurique dans les chambres où se produit l'acide sulfurique ; ce n'est que dans les tuyaux de communication que se rencontre l'acide azotosulfurique, lorsque l'eau qu'exige une bonne fabrication vient à manquer.

Ce fait peut être rendu évident en faisant arriver du deutoxyde d'azote et de l'acide sulfureux dans un grand ballon dont les parois sont mouillées ; le deutoxyde d'azote se change au contact de l'air en acide hypo-azotique que l'eau transforme en acide azotique et en deutoxyde d'azote. L'acide azotique forme avec l'acide sulfureux de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique qui produisent de l'acide azotosulfurique ; en effet, les parois du ballon se recouvrent de cristaux blancs qui disparaissent en chauffant avec quelques charbons l'eau qui s'est rassemblée au fond du ballon, de manière à ce que la vapeur se répande dans tout l'intérieur.

La théorie de la fabrication de l'acide sulfurique peut être résumée ainsi :

C'est l'acide azotique qui transforme presque toujours l'acide sulfureux en acide sulfurique. Après avoir oxydé l'acide sulfureux, l'acide azotique se change en deutoxyde d'azote ou en acide hypo-azotique, et ce dernier acide en présence de la vapeur d'eau donne du deutoxyde d'azote et de l'acide azotique, qui peut réagir sur une nouvelle quantité d'acide sulfureux, et produire de l'acide sulfurique. Le deutoxyde d'azote, dans son contact avec l'air, régénère aussitôt de l'acide hypo-azotique.

Donc, en faisant arriver d'une manière continue de l'acide sulfureux, de l'air et de l'eau, dans un appareil contenant une certaine quantité d'acide azotique, qui ne se renouvellerait pas, il pourrait se former indéfiniment de l'acide sulfurique, s'il ne fallait, d'une part, tenir compte des pertes inévitables qu'entraîne toujours une opération en grand, et de l'autre donner un écoulement à l'azote provenant de l'air dont l'oxygène a été absorbé. Cet écoulement ne peut se faire sans que les composés nitreux s'échappent en partie de l'appareil.

L'acide sulfurique a d'abord été fabriqué dans des ballons de verre qui ont été remplacés ensuite par de vastes chambres de plomb, dont la capacité a été portée au delà de 3000 mètres cubes. Ce sont deux Anglais, Rœbuck et Garbett qui ont introduit ce perfectionnement important ; ils le mirent en pratique à Birmingham, en 1746.

Il est facile de comprendre l'utilité de vastes chambres de plomb pouvant contenir une grande quantité d'air. Il a été établi par les formules précédentes que l'air joue un grand rôle dans la production de l'acide sulfurique, en transformant le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique ; il est donc indispensable que la réaction chimique se produise en présence d'une masse d'air considérable.

L'ancien procédé de fabrication de l'acide sulfurique consistait à introduire dans les chambres de plomb des mélanges de soufre et de nitre, qui étaient brûlés en présence de la vapeur d'eau et de l'air ; il se formait de l'acide sulfureux, du deutoxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, et par suite de l'acide sulfurique.

Dans quelques fabriques, un mélange de deutoxyde d'azote et d'acide azoteux, produit en traitant l'amidon par l'acide azotique, était introduit pendant la combustion du soufre dans les chambres de plomb, de l'acide sulfureux était transformé en acide sulfurique aux dépens de l'air contenu dans la chambre. Mais lorsque le soufre était brûlé, et que l'air était appauvri d'oxygène, il fallait interrompre l'opération pour renouveler l'air et produire une nouvelle combustion ; de là les pertes nombreuses, qui accompagnent nécessairement les opérations intermittentes. Dans ce procédé, les chambres de plomb se détruisaient rapidement, parce qu'au commencement de la combustion il se produisait dans la masse de l'air une grande dilatation, et qu'à la fin il se raréfiait ; les feuilles de plomb se trouvaient ainsi soumises à des mouvements qui les déchiraient aux points d'attache.

Chaptal a donc introduit un perfectionnement très-important dans cette fabrication en remplaçant le *procédé intermittent* par un *procédé continu* dans lequel les chambres de plomb ne subissent plus aucune variation de pression.

Dans le procédé continu, l'acide sulfureux est produit en dehors des chambres de plomb, soit par la combustion du soufre à l'air, soit par le grillage des pyrites.

L'acide azotique arrive d'une manière continue sur un appareil en poterie placé dans l'intérieur des chambres, qui déverse l'acide sous forme de cascades afin de multiplier les surfaces.

Depuis quelques années un grand nombre de fabricants ont remplacé ce procédé par un autre plus économique, qui consiste à ajouter au soufre avant sa combustion, 6 à 7 pour 100 de son poids d'azotate de soude, et à mouiller légèrement le mélange avec de l'acide sulfurique à 50 ou 55°. Dès que ce mélange est soumis à la température élevée que produit la combustion du soufre, l'azotate se décompose en donnant de l'acide azotique ou du deutoxyde d'azote. L'azotate de soude et l'acide sulfurique sont ajoutés directement au soufre brut ou placés dans des marmites de fonte qu'on introduit dans le four à combustion.

L'ancien procédé de combustion d'un mélange de soufre et de nitre avait l'inconvénient de ramener à l'état d'azote une partie de l'acide azotique de l'azotate, et nécessitait l'emploi d'une quantité d'azotate plus considérable.

La vapeur d'eau qui sert pendant la réaction, et qui termine l'appel des gaz, est fournie par des générateurs.

L'air se renouvelle uniformément dans les chambres au moyen d'un

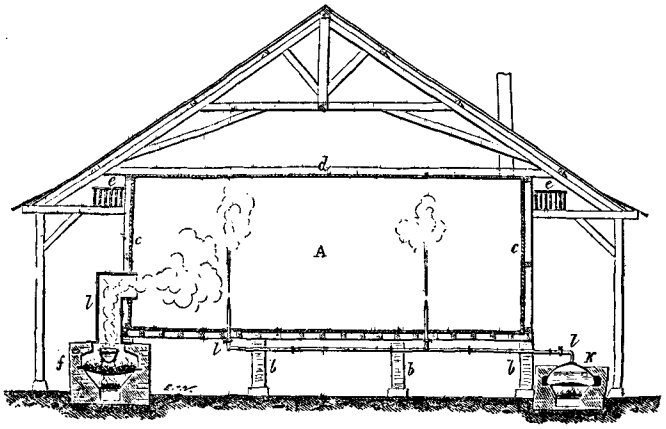


Fig. 290.

tirage bien réglé, et apporte l'oxygène qui doit changer le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique.

La réaction des gaz se produit dans une chambre A formée de feuilles de plomb (*fig.* 290) soudées sans intermédiaire au moyen du *chalumeau*

aérhydrique. Le plomb est employé parce qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu. Cette chambre repose sur des dalles de pierre *b, b, b* qui l'élèvent à 2 mètres environ au-dessus du sol. Les côtés *c, c* et le toit *d* sont isolés de toutes parts et soutenus par une charpente extérieure. Cet isolement permet de reconnaître promptement les fuites qui se manifestent dans les lames ; des galeries *e, e,* facilitent la visite de l'extérieur de la chambre ; *f* est le four où se fait la combustion du soufre, l'acide sulfureux produit se dégage dans la chambre par le tuyau *t*, le tube *ll* amène la vapeur d'eau que fournit la chaudière *k.*

Pour multiplier autant que possible les contacts des gaz réagissants, l'opération est effectuée ordinairement dans cinq chambres de plomb. Les deux premières portent le nom de *tambours en tête ;* les deux dernières sont appelées *tambours en queue.* La chambre du milieu, qui est la plus grande, peut avoir environ 1000 mètres cubes; elle porte le nom de *grande chambre :* c'est là que se rend tout l'acide sulfurique formé (1).

Voici la description détaillée de l'appareil représenté par la figure 291.

A, A, foyers dans lesquels le soufre est brûlé ; le fond de ces foyers est formé de plaques de fonte ou de tôle clouées à plats joints; ils sont surmontés de chaudières qui sont échauffées par la flamme du soufre, et qui donnent la quantité de vapeur d'eau qui est utile à la réaction ; elle est conduite dans les chambres, par le tube *cd.* Un générateur supplémentaire, chauffé par un foyer spécial, peut aussi fournir de la vapeur. B, B, gros tubes de tôle qui portent dans les chambres les gaz provenant de la combustion. C, première petite chambre de plomb appelée *petit tambour*, où se trouvent disposées des tablettes de plomb inclinées, sur lesquelles tombe un courant continu et convenablement réglé d'acide sulfurique fortement chargé de produits nitreux, dont l'origine sera indiquée plus loin; il est renfermé dans le vase *h*, coule en cascade le long des tablettes et se réunit au fond du tambour. Une partie des produits réagit sur le gaz sulfureux qu'elle transforme en acide sulfurique, le reste se dégage au milieu du mélange gazeux. Un jet de vapeur, lancé par un petit orifice, dans la direction des gaz qui s'écoulent de la cheminée, concourt au tirage des fours, et favorise la réaction. Le mélange gazeux poussé par les produits de la combustion du soufre, passe du premier tambour, par un tuyau dans une chambre en plomb C', dite *deuxième tambour* ou *dénitrificateur*, de 100 mètres cubes environ de capacité. A l'origine même du tuyau arrive dans la chambre par le tube H, un jet de vapeur sous une pression élevée. L'acide sulfurique produit tombe sur le sol de la chambre, où se dégage par un tube de plomb celui qui se réunit au premier tambour.

(1) Une grande chambre de 1000 mètres cubes suppose un appareil de 1500 mètres cubes de capacité. Un pareil système permet une combustion de 1000 kilogrammes de soufre en 24 heures, et par conséquent une production de 3000 kilogrammes d'acide sulfurique.

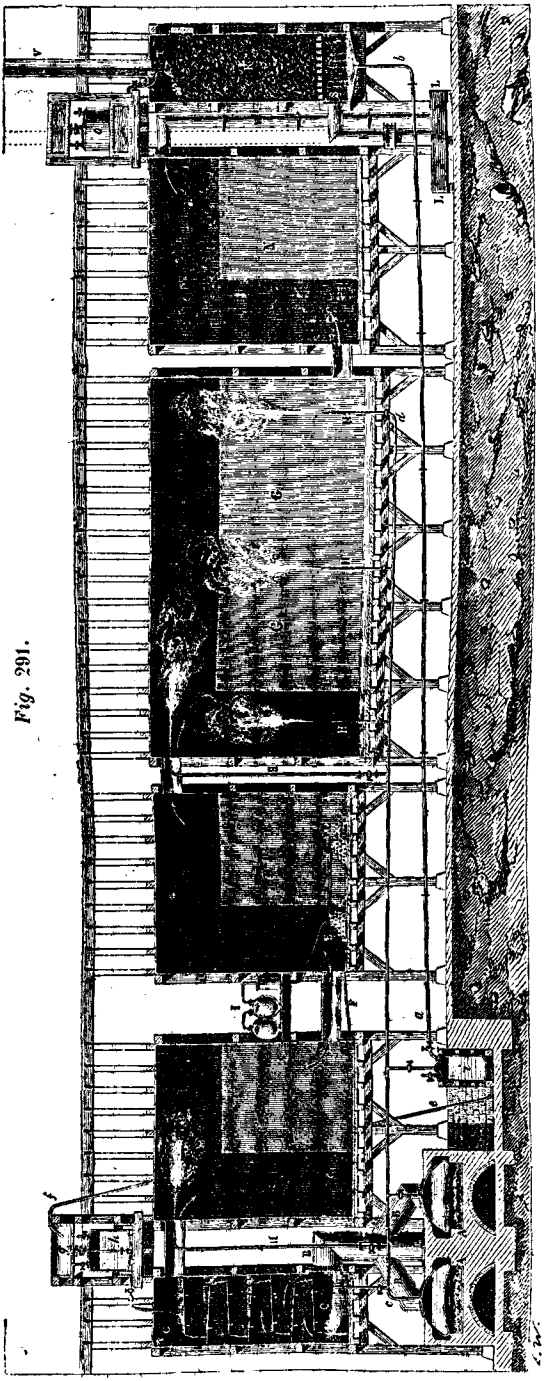


Fig. 291.

Les gaz passent ensuite par un tuyau dans un *troisième tambour* D de même dimension que le second.

C'est dans cette chambre que l'acide sulfureux se trouve en présence de l'acide azotique qui tombe en cascade sur des étagères de grès E. Cet acide est renfermé dans des tourilles en grès I, placées au dehors de la chambre ; l'acide sulfurique produit, qui contient un grand excès d'acide azotique, s'écoule par le tube F dans le deuxième tambour GG, C' où il se trouve en contact avec des gaz chargés d'acide sulfureux qui lui enlèvent ses produits nitreux ; pour faciliter l'écoulement, le sol du tambour D est un peu plus élevé que celui du deuxième. GG, *grande chambre* où les jets de vapeur H, H font tourbillonner les gaz et déterminent les réactions. Les gaz, au sortir de la chambre GG, ne sont pas encore rendus dans l'atmosphère. La température est très-élevée dans cette chambre, et une portion de l'acide

sulfurique existe à l'état de vapeur. De plus, les gaz renferment encore des produits nitreux qui peuvent être enlevés de manière à économiser sur la dépense de l'acide azotique. Les gaz traversent alors deux tambours N dits *tambours en queue*, de 100 mètres cubes de capacité, qui servent de réfrigérants, et dans lesquels sont disposées des tablettes qui interrompent le courant gazeux et facilitent ainsi le dépôt des vapeurs. Les gaz s'engagent de nouveau dans le tube K, et déposent des corps condensables dans le réservoir LL refroidi extérieurement par un courant d'eau. Le conduit K traverse une sorte de caisse cylindrique qui permet de régler facilement le tirage de tout l'appareil. Cette caisse porte un diaphragme percé d'un grand nombre de trous, de 3 centimètres de diamètre, de sorte que la somme de toutes ces ouvertures soit équivalente à la section du conduit K. Quand on veut diminuer le tirage, il suffit donc de fermer un certain nombre d'ouvertures au moyen d'obturateurs de plomb qu'on introduit par une petite porte latérale.

L'industrie doit à Gay-Lussac un nouveau perfectionnement dans la fabrication de l'acide sulfurique, qui permet de tirer parti d'une grande quantité de vapeurs nitreuses qui se perdaient généralement dans les opérations anciennes, et qui sont condensées maintenant dans une sixième chambre R, appelée *chambre-additionnelle.*

En s'appuyant sur la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide sulfurique monohydraté, Gay-Lussac a proposé de faire passer les gaz qui sortent de la cinquième chambre sur de l'acide sulfurique divisé par un corps poreux, comme le coke ; l'acide sulfurique tombe d'une manière intermittente sur du coke concassé, qui n'est pas attaquable par l'acide sulfurique froid.

L'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique se fait dans la chambre R. Les gaz arrivent dans cette chambre par le tube KS. T est un petit vase à bascule dont les deux capacités reçoivent alternativement de acide sulfurique à 66°, que laisse couler un réservoir à niveau constant *o*. Dès qu'une des capacités du vase T est remplie d'acide, le poids de cet acide déplace le centre de gravité, et le vase bascule en déversant l'acide sulfurique sur le coke qui se trouve dans la chambre R, et qui est destiné à multiplier les surfaces absorbantes. Le gaz, épuisé de vapeurs nitreuses, sort alors par le tube V, tandis que l'acide sulfurique nitreux, s'écoulant par le tube *ba*, se rend dans le réservoir *i*, remonte par le tuyau *cf*, au moyen d'une pression exercée par la vapeur d'eau, dans un autre réservoir *g*, arrive dans un vase à niveau constant *h*, pour être déversé ensuite sur des tablettes de plomb, où il réagit sur l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre.

Le perfectionnement de Gay-Lussac permet d'absorber ainsi les vapeurs rutilantes que les fabriques d'acide sulfurique déversaient autrefois dans l'atmosphère, et qui produisaient des effets très-fâcheux sur la végétation, et rendaient le voisinage des fabriques insalubre; de plus, il fait économiser environ les deux tiers de l'acide azotique, ou de l'a-

zotate de soude, que l'on consomme dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Depuis une vingtaine d'années, la fabrication de l'acide sulfurique a fait d'importants progrès; le rendement en acide sulfurique par 100 de soufre est devenu meilleur et le prix de revient a diminué. Ces résultats ont été obtenus en modifiant le four à combustion à soufre, et en recueillant la plus grande partie des vapeurs nitreuses sortant des chambres de plomb.

L'expérience ayant montré que pour obtenir un bon rendement en acide sulfurique, il fallait que la production d'acide sulfureux et celle de gaz nitreux dans le four se fissent de telle sorte que les deux gaz ne se rendissent pas de suite en trop grande abondance dans les chambres de plomb, ces conditions ont été remplies au moyen de dispositions particulières qui forcent les gaz à un plus grand parcours dans le four.

Il a été reconnu également qu'il ne fallait pas que les gaz sulfureux et nitreux, en sortant du four, entrassent dans le premier tambour avec leur température; on leur en fait perdre une portion en les faisant passer dans un tuyau de conduite entouré d'un manchon rempli d'eau froide. Cette eau par le passage du gaz s'échauffe à 75°, elle est dirigée au moyen d'un autre tuyau dans une chaudière à vapeur, placée au-dessus du four à soufre et ne tarde pas à entrer en ébullition; la vapeur formée est recueillie et utilisée pour les besoins de l'usine, la chaleur enlevée au dôme du four ne nuit pas à la combustion du soufre.

Les gaz qui s'échappent de la chambre en queue sont de l'azote, du deutoxyde d'azote, du gaz sulfureux, du gaz nitreux et probablement une très-petite quantité d'oxygène.

Par le procédé de Gay-Lussac tous ces gaz passent, avant leur sortie, dans une colonne en plomb remplie de coke continuellement humecté d'acide sulfurique, qui jouit de la propriété d'absorber trois ou quatre fois son volume de gaz nitreux. L'acide sulfurique absorbe en outre de la vapeur d'eau; en arrivant dans la cuvette inférieure, il n'a plus que 59°, limite au-dessous de laquelle les vapeurs nitreuses se dégagent; de la cuvette, l'acide sulfurique nitreux se rend, après avoir séjourné dans deux réservoirs à travers une colonne en lave de Volvic, remplie de gros graviers, et à l'intérieur de laquelle un jet de vapeur est lancé afin d'étendre l'acide sulfurique et de provoquer le dégagement du gaz nitreux, qui se rend dans les chambres. L'acide sulfurique dénitré, qui ne marque plus que 55° aréométriques, est envoyé dans les appareils à concentration. L'emploi de l'appareil Gay-Lussac a réduit la consommation de l'azotate de soude de 8 à 9 pour 100 du soufre brûlé, à 4 ou 5, c'est-à-dire à peu près de moitié. Les rendements en acide sulfurique qui étaient jadis de 360 pour 100 de soufre brûlé s'élèvent aujourd'hui à 370 et 375.

Dans quelques fabriques où l'appareil Gay-Lussac n'a pas été établi les gaz en sortant de la chambre en queue se rendent dans plusieurs séries de bombonnes contenant de l'eau et dans lesquelles circule de la vapeur pour continuer les réactions qui ont lieu dans les chambres;

l'acide sulfurique obtenu ainsi marque 10 à 12 degrés, les gaz à leur sortie des bombonnes se rendent dans une grande cheminée d'appel.

La perte des éléments nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique peut être évitée également en combinant cette fabrication avec celle des engrais artificiels, lorsque ces produits peuvent trouver un placement avantageux. Les gaz qui s'échappent des chambres de plomb sont obligés de traverser une colonne de coke, sur laquelle coule un filet continu d'eau ammoniacale provenant de la fabrication du gaz d'éclairage. Les acides azoteux, hypo-azotique, azotique, ainsi que la petite quantité d'acide sulfurique entraîné sont condensés à l'état de sels. Le mélange des divers sels ainsi produits entre directement dans la composition d'un engrais liquide, ou sert à faire des engrais solides par une addition convenable de tourbe carbonisée ou d'autres corps absorbants.

Par l'emploi de ces engrais, l'azote des eaux ammoniacales et des composés nitreux est donc utilisé au profit de l'agriculture.

La dépense de l'azotate de soude, dans la fabrication de l'acide sulfurique, est entièrement payée par l'agriculture, qui emploie utilement les azotates et les sels ammoniacaux dans la fertilisation des terres.

A défaut d'eaux ammoniacales, les vapeurs nitreuses des chambres de plomb sont absorbées par un lait de chaux. Il se forme ainsi des sels de chaux solubles qui peuvent également entrer dans la composition des engrais. Leur action utile est représentée par la quantité d'azote qui se trouve fixé à l'état de sel. (M. KUHLMANN.)

L'acide sulfurique qui se produit dans les chambres de plomb ne marque à l'aréomètre que 50 ou 55° au plus; dans cet état, il ne peut être livré au commerce que pour certains usages, tels que la fabrication du sulfate de soude, de l'acide azotique et de l'acide stéarique. Pour les

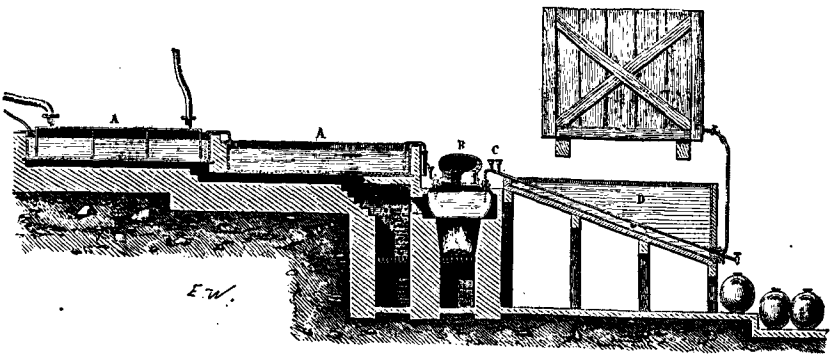


Fig. 292.

autres applications, il doit être porté par la concentration au titre commercial de 66°.

Cette concentration, commencée dans des chaudières de plomb A, A (*fig.* 292) soutenues par des plaques de fonte, est achevée dans des vases

de platine. L'acide sulfurique ne peut être concentré dans les vases de plomb que jusqu'à 60 ou 62°. A ce degré aréométrique, son point d'ébullition est entre 195 et 200°; dans ces conditions, l'acide sulfurique commence à attaquer le plomb.

Des essais ont été faits par M. Kuhlmann pour compléter la concentration de l'acide sulfurique dans des vases de plomb, en opérant dans le vide, c'est-à-dire en adaptant au serpentin de condensation un système de pompes aspirantes. Avec une pression réduite à 5 centimètres de mercure, l'acide le plus concentré bout à 195°.

L'opération réussirait complétement s'il était possible dans la pratique de ne pas outre-passer cette température de plus de 15 à 20°; mais elle est difficile à maintenir, et l'expérience a démontré que dès qu'elle s'élève à 220 ou 230°, le plomb se dissout sensiblement, et la pureté de l'acide est altérée. Ces difficultés ont conduit M. Kuhlmann à abandonner ce procédé.

Pendant que l'acide sulfurique se concentre dans une première chaudière de plomb, les produits nitreux qu'il retient en dissolution sont enlevés en l'exposant à l'action d'un courant d'acide sulfureux emprunté au four à combustion, et qui est obligé de rentrer ensuite dans les chambres de plomb. La chaudière de concentration est recouverte d'une espèce de couvercle plongeant, divisé par des cloisons verticales en plusieurs compartiments dans lesquels les gaz circulent successivement en traversant le liquide.

La concentration de l'acide sulfurique est achevée dans des cornues de

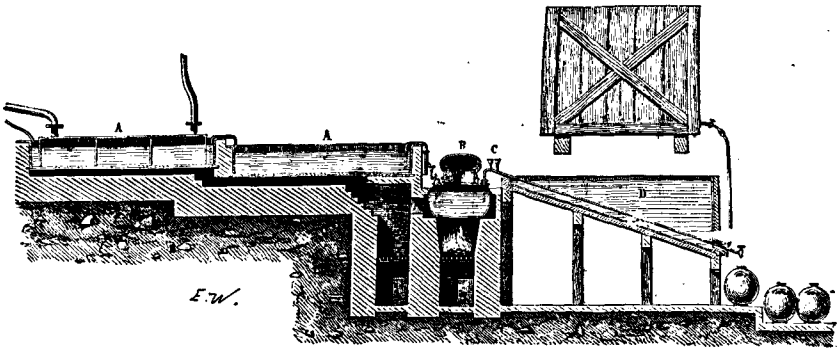


Fig. 292.

verre recouvertes d'un lut d'argile réfractaire, ou mieux dans des vases de platine. Les vases de concentration B ont la forme d'appareils distillatoires; ils sont munis d'un chapiteau et d'un serpentin, parce que l'eau qui se volatilise est fortement acide (*fig.* 292); on l'utilise en l'introduisant dans les chambres de plomb. Le prix des cornues de platine qui contiennent 150 à 200 kilogrammes d'acide s'élève à 20000 ou 25000 francs; une cornue pesant 80 kilogrammes et permettant de concentrer 4000 kilogrammes d'acide par jour coûte plus de 80000 francs.

Lorsque l'acide est concentré, il est soutiré au moyen d'un siphon de platine C, qui opère avec rapidité à l'aide de deux branches qui sont refroidies par un courant d'eau qui circule continuellement dans la caisse D.

L'acide se rend dans de grandes bouteilles de verre, et le plus souvent de grès, qui portent le nom de *dames-jeannes, bombonnes* ou *tourilles.*

La concentration de l'acide sulfurique peut aussi s'opérer par un procédé non intermittent, qui consiste à faire pénétrer dans le vase de platine un filet continu d'acide à 60 ou 62° ; un filet d'acide concentré sort par le siphon, qui est constamment amorcé et muni d'un robinet à son extrémité inférieure. Le degré des eaux faibles obtenues par la condensation des vapeurs aqueuses chargées d'acide donne les indications nécessaires pour régler les robinets d'entrée et de sortie.

Dans certaines localités, l'acide sulfureux nécessaire à la fabrication de l'acide sulfurique est obtenu en faisant brûler des pyrites dans des fours analogues à ceux qui ont été décrits précédemment. Il faut alors chauffer par un foyer spécial les plaques de fonte sur lesquelles la pyrite concassée est projetée. Il est plus avantageux d'opérer la combustion de la pyrite dans des fours particuliers, comme ceux qui ont été établis à Chessy, près de Lyon; les parois de ces fours sont d'abord amenées à une température rouge au moyen d'un combustible qui peut être le bois ou la houille; ils sont alors chargés de pyrite concassée, la combustion continue ensuite d'elle-même ; de nouvelles charges de pyrite sont ajoutées de trois heures en trois heures. Pendant la mise en train des fours, les produits de la combustion sont dirigés dans une cheminée, d'où ils passent ensuite dans les chambres de plomb.

PURIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique peut contenir en dissolution du plomb qui provient des chambres de plomb, et de l'étain, si la soudure du plomb a été faite par les procédés anciens. Il est facile de reconnaître la présence de ces métaux en traitant l'acide sulfurique par l'acide sulfhydrique, qui forme dans ce cas un précipité noir ou brun.

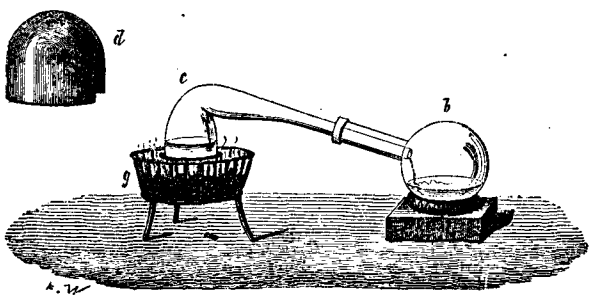


Fig. 293.

Pour purifier l'acide sulfurique qui a dissous des métaux, il faut le distiller en se conformant aux précautions que nous avons indiquées en traitant de la distillation de cet acide.

Une cornue de verre *c* (*fig.* 293) est remplie d'acide sulfurique du

commerce jusqu'aux deux tiers; elle est placée dans la galerie circulaire *g;* un ballon servant de récipient est adapté à la cornue, il ne doit pas être refroidi; des charbons allumés sont placés dans la galerie, après avoir eu soin de recouvrir la cornue de la cape *d*. Le premier tiers de l'acide qui passe à la distillation doit être rejeté.

L'acide sulfurique peut retenir en dissolution des composés nitreux dont la présence est constatée :

1° Avec le sulfate de protoxyde de fer réduit en poudre fine, qui prend alors une coloration rougeâtre ;

2° Avec le sulfate d'indigo qui se décolore ;

3° Avec du cuivre métallique qui dégage des vapeurs rutilantes quand on le chauffe avec l'acide impur ;

4° Avec la narcotine qui prend une coloration d'un rouge très-intense.

La présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique nuit dans plusieurs des applications de cet acide : elle donne lieu à des pertes considérables quand il est employé pour dissoudre l'indigo, ou pour *carboniser* la garance.

Les composés nitreux, qui se trouvent si fréquemment en dissolution dans l'acide sulfurique, se dégagent lorsque cet acide est placé sous le récipient d'une machine pneumatique, et oxydent le cuivre des pistons.

L'acide sulfurique peut être débarrassé des composés nitreux qu'il contient, en le chauffant avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque. (Pelouze.) Il se forme dans ce cas de l'eau et de l'azote :

$$AzO^3 + SO^3,HO + AzH^3,HO,SO^3 = 2Az + 2SO^3,HO + 4HO.$$

Ce mode de purification est employé maintenant dans un grand nombre d'usines.

La présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique ne peut pas être évitée, même en puisant cet acide dans une des chambres de plomb sur un point où il a été en contact avec un excès d'acide sulfureux; l'acide sulfurique des chambres de plomb marquant 55°, et sentant fortement l'acide sulfureux, ne décolore pas à froid l'indigo; mais lorsque cet acide, coloré par l'indigo, est chauffé avec de l'acide concentré et pur, qui y est ajouté, la couleur bleue disparaît immédiatement, ce qui démontre que l'acide sulfurique contenait un composé oxygéné de l'azote.

Lorsque l'acide a été fabriqué avec des pyrites, il peut retenir en dissolution de l'acide arsénique. L'emploi d'un acide sulfurique arsénifère présente des inconvénients très-graves, soit dans les recherches de médecine légale, qui se font au moyen de l'appareil de Marsh, soit dans la fabrication de l'acide acétique par l'acétate de soude et l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique arsénifère peut être purifié en le traitant par une petite quantité de sulfure de baryum, qui forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic insolubles dans l'acide. Ce procédé est employé à

Lyon sur une grande échelle, et fournit un acide aussi pur que celui qui est préparé avec le soufre de Sicile. (M. DUPASQUIER.)

La présence de l'acide fluorhydrique a été également constatée dans l'acide sulfurique par M. Nicklès. Le procédé employé par ce chimiste pour éliminer l'acide fluorhydrique a été indiqué plus haut en traitant du dosage du fluor.

ÉTAT NATUREL.

L'acide sulfurique ne se rencontre pas dans la nature à l'état libre, excepté dans quelques grottes volcaniques formées dans des couches de sulfate de chaux, et dans les eaux de quelques rivières qui sortent de certaines montagnes volcaniques. Ainsi le *Rio Vinagre*, dans l'Amérique méridionale, contient, sur 1000 parties d'eau, 1,080 d'acide sulfurique libre et 0,184 d'acide chlorhydrique. (M. BOUSSINGAULT.) Une autre source, découverte dans le *Paramo de Ruiz*, renferme, sur 1000 parties d'eau, 2,55 d'acide sulfurique et 0,33 d'acide chlorhydrique, en sorte que la quantité d'acide libre que contiennent ces eaux est environ trois fois plus considérable que celle qui existe dans le Rio Vinagre. (M. LEWY.)

Le terrain houiller de l'Aveyron renferme, des efflorescences naturelles composées de différents sulfates et contenant 7 pour 100 d'acide sulfurique libre. (M. BLONDEAU.)

DOSAGE.

L'acide sulfurique se dose habituellement à l'état de sulfate de baryte. La dissolution, si elle est neutre ou alcaline, est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, portée à l'ébullition, puis mélangée avec un excès de chlorure de baryum. Le précipité est recueilli avec de grands soins; son poids multiplié par 0,3432 donne celui de l'acide sulfurique (SO^3).

Pour obtenir directement et sans calcul la quantité d'acide sulfurique en centièmes, il suffit de précipiter l'acide sulfurique en présence de l'iodure de potassium, par une liqueur contenant $0^{gr},0413$ d'azotate de plomb par centimètre cube représentant $0^{gr},01$ d'acide sulfurique ou 1 gramme pour 100 centimètres cubes.

Fig. 294.

Lorsque le liquide à doser est acide, il faut le saturer par la magnésie blanche, dont l'excès est séparé par la filtration; ajouter de l'iodure de potassium, puis verser au moyen d'une burette graduée (*fig.* 294) la dissolution titrée d'azotate de plomb. Il se forme alors un précipité jaune qui redevient blanc par l'agitation, tant qu'il reste de l'acide sulfurique dans la liqueur; l'opération n'est achevée que quand la coloration jaune persiste. Ce procédé ne peut être employé qu'autant que

l'acide sulfurique n'est pas en présence de chlorures ou d'autres composés capables de précipiter l'azotate de plomb. (M. Levol.)

M. Violette a proposé l'usage de l'alcalimètre de Gay-Lussac pour l'essai des acides du commerce; il suffit d'ajouter aux réactifs de l'alcalimètre une dissolution de saccharate de chaux, et d'opérer avec les mêmes ustensiles et de la même manière que pour les essais de potasse.

Le principe du procédé est le suivant : *si l'on sature par les quantités b et b' d'une même base les quantités a et a' de deux acides différents dont les équivalents sont e et e', on a*

$$\frac{a}{a'} = \frac{e}{e'} \times \frac{b}{b'}.$$

Si l'on prend pour a 1 gramme de l'acide à essayer, pour a' 1 gramme d'acide sulfurique normal, dont la densité est $e = 612{,}50$, ainsi que l'indique Gay-Lussac dans l'essai des potasses, et si l'on représente le titre centésimal de l'acide a, ou la quantité d'acide réel contenue dans 100 parties, on a la formule générale

$$T = 100 \times \frac{e}{612{,}50} \times \frac{b}{b'}.$$

Les valeurs b et b' seront déterminées par les quantités de saccharate de chaux nécessaires pour saturer les acides, et données par l'expérience; quant à la valeur de e, elle se trouve dans les tables d'équivalents. En substituant cette dernière dans la formule précédente, on a les formules suivantes, donnant pour chaque acide son titre centésimal :

Acide sulfurique.

$$T = 100 \times \frac{612{,}50}{612{,}50} \times \frac{b}{b'} = 100 \times \frac{b}{b'};$$

Acide chlorhydrique.

$$T = 100 \times \frac{455{,}70}{612{,}50} \times \frac{b'}{b} = 74{,}40 \times \frac{b}{b'};$$

Acide azotique.

$$T = 100 \times \frac{787{,}50}{612{,}50} \times \frac{b}{b'} = 128{,}57 \times \frac{b}{b'}.$$

Ainsi de suite pour tous les autres acides.

La préparation des réactifs est celle indiquée par Gay-Lussac, dans son mémoire sur l'alcalimétrie, et qui sera exposée dans le second volume. Quant au saccharate de chaux, il est préparé en faisant digérer à froid 50 grammes de chaux caustique éteinte dans 1 litre d'eau contenant 100 grammes de sucre.

Cinq ustensiles sont nécessaires pour le dosage des acides du commerce :

1° Une burette graduée (*fig.* 295) divisée en 100 divisions de $\frac{1}{2}$ centi-

mètre cube chacune, destinée à mesurer la solution titrée de potasse ou de saccharate de chaux ;

2° Une pipette M (*fig.* 296) pour mesurer les acides, contenant 10 centimètres cubes jusqu'au trait NO. Il ne faut pas la remplir par aspiration, mais en l'immergeant dans le liquide jusqu'au-dessus du trait ;

3° Une éprouvette à pied I (*fig.* 297) contenant 500 centimètres cubes, jusqu'au trait circulaire JK ;

Fig. 295.

Fig. 296.

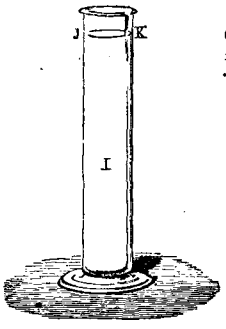


Fig. 297.

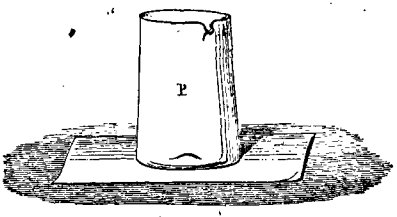


Fig. 298.

4° Un vase à précipiter P (*fig.* 298) à fond plat pour l'essai des acides ;

5° Un agitateur en verre.

Maintenant nous allons appliquer le procédé de M. Violette à l'essai de l'acide sulfurique du commerce. Supposons un acide marquant 55° à l'aréomètre, et d'une densité de 1,615 ; l'essai se compose de deux opétions.

Première opération. — On pèse 50 grammes de cet acide sulfurique, puis on le verse dans l'éprouvette à pied en l'étendant d'eau, de manière à compléter le demi-litre. On prend avec la pipette 50 centimètres cubes de cette dissolution (représentant 1 gramme de l'acide), après l'avoir mise dans le vase à essai et l'avoir rougie avec quelques gouttes de teinture de tournesol. On y verse goutte à goutte une solution de saccharate de chaux, à l'aide de la burette alcalimétrique jusqu'à ce que la liqueur devienne bleue, ce qui indique une saturation complète. Supposons que le nombre b de divisions de la burette a été de :

$$35 : b = 35.$$

Deuxième opération. — On prend avec la pipette 5 centimètres cubes d'acide sulfurique normal (contenant 1 équivalent d'acide sulfurique monohydraté SO^3,HO), on le rougit avec la teinture de tournesol, et on le sature par le saccharate de chaux comme dans la première opération. Supposons que le nombre b' de saccharate de chaux a été de

$$50 : b' = 50.$$

En substituant les valeurs de b et de b' dans la formule :

$$T = 100 \times \frac{b}{b'},$$

nous avons $T = 100 \times \frac{35}{50} = 70.$

Ainsi l'acide essayé contient 70 pour 100 d'acide sulfurique monohydraté, résultat qui peut être vérifié en consultant la table suivante, construite avec les plus grands soins par M. Bineau; elle fait connaître la composition des acides sulfuriques aqueux rapportés tant à l'acide monohydraté qu'à l'acide anhydre.

DEGRÉS de L'ARÉOMÈTRE.	DENSITÉ.	LA TEMPÉRATURE ÉTANT A 0°.		LA TEMPÉRATURE ÉTANT A 15°.	
		ACIDE MONOHYDRATÉ p. 100.	ACIDE ANHYDRE p. 100.	ACIDE MONOHYDRATÉ p. 100.	ACIDE ANHYDRE p. 100.
5°0	1,630	5,1	4,2	5,4	4,5
10,0	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15,0	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20,0	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25,0	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30,0	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33,0	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35,0	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36,0	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37,0	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38,0	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39,0	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40,0	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41,0	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42,0	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43,0	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44,0	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45,0	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46,0	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47,0	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48,0	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49,0	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50,0	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51,0	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52,0	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53,0	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54,0	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55,0	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56,0	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57,0	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58,0	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59,0	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60,0	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61,0	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62,0	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63,0	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64,0	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65,0	1,819	87,4	70,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	71,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66,0	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	»	»
66,4	1,852	95,0	77,5	»	»
66,6	1,857	100,0	81,6	»	»

L'acide sulfurique qui donne par les liqueurs titrées 70 pour 100 d'acide monohydraté a une densité de 1,615, à la température de + 15° et marque 55° à l'aréomètre. Pour convertir l'acide monohydraté en acide sulfurique anhydre, il faut multiplier le nombre obtenu par 0,8163 ; en effet, $70 \times 0{,}8163 = 57{,}1$ d'acide anhydre.

USAGES DE L'ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique a des usages très-nombreux; il est employé dans presque toutes les industries chimiques.

Son énergie et sa fixité le rendent propre à isoler la plupart des acides.

La majeure partie de l'acide sulfurique produit est appliquée à la fabrication de la soude artificielle au moyen du sulfate de soude. De plus, la préparation de l'alun, du sulfate de fer, du chlore, du phosphore, du glucose, de l'éther sulfurique et de la plupart des autres éthers, des bougies stéariques, la purification de certaines huiles, etc., en consomment de grandes quantités.

L'acide sulfurique est le réactif employé le plus souvent dans les laboratoires de chimie.

ACIDE HYPOSULFUREUX. S^2O^2.

S^2.....	400,00.....	66,67.....	$\frac{1}{2}$ vol.
O^2.....	200,00.....	33,33.....	2 vol.
	600,00	100,00	

L'acide hyposulfureux n'existe qu'en dissolution, constituant un liquide d'une apparence sirupeuse, incolore et inodore : ses propriétés sont peu connues. Nous indiquerons ici les principaux cas de production des hyposulfites. Ces sels prennent naissance ;

1° Dans la réaction de certains métaux, comme le zinc, sur l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau :

$$3SO^2 + 2Zn = ZnO,S^2O^2 + ZnO,SO^2 ;$$

2° Dans l'action du soufre sur quelques oxydes solubles :

$$3MO + S^4 = MO,S^2O^2 + 2MS ;$$

3° Dans l'action du soufre sur les sulfites :

$$MO,SO^2 + S = MO,S^2O^2 ;$$

4° Dans l'action de l'oxygène sur les sulfures :

$$MS^2 + O^3 = MO,S^2O^2.$$

ANALYSE.

L'analyse de l'acide hyposulfureux se fait en traitant un poids connu d'hyposulfite de baryte par un excès d'acide azotique concentré et bouillant ; ce sel est ainsi transformé en sulfate de baryte qu'on pèse après l'avoir calciné pour chasser l'excès d'acide. Connaissant la composition du sulfate de baryte, on peut donc déterminer les quantités de soufre et de baryte que contient l'hyposulfite ; on en déduit le poids de l'oxygène par différence. On trouve ainsi que l'acide hyposulfureux est formé de :

400,00 = 2 équivalents de soufre ;
200,00 = 2 équivalents d'oxygène.

600,00 = 1 équivalent d'acide hyposulfureux.

Cette quantité, qui sature 1 équivalent de base, est représentée par la formule S^2O^2.

Il est facile de concevoir que la formule SO n'indiquerait que la moitié de la quantité d'acide hyposulfureux nécessaire à la neutralisation d'une base, et bien que représentant la composition centésimale de l'acide hyposulfureux, elle ne pourrait être substituée à la formule S^2O^2.

PRÉPARATION.

L'acide hyposulfureux ne peut pas être obtenu en traitant un hyposulfite par un acide ; il se forme de l'acide sulfureux et un dépôt de soufre :

$$MO,S^2O^2 + A = MO,A + SO^2 + S.$$

Pour l'obtenir il faut verser goutte à goutte une dissolution d'hyposulfite de soude dans une dissolution d'azotate de plomb ; la précipitation ne doit pas être complète, parce qu'une partie du précipité serait redissoute dans un excès d'hyposulfite de soude. L'hyposulfite, après avoir été lavé avec soin, est mis en suspension dans de l'eau où passe un courant d'acide sulfhydrique dont l'hydrogène s'empare de l'oxygène de l'oxyde de plomb pour former de l'eau, tandis que son soufre se combine avec le plomb.

$$PbO,S^2O^2 + HS = PbS + HO + S^2O^2.$$

L'acide hyposulfureux se dissout dans l'eau. Après avoir été filtrée pour séparer le sulfure de plomb insoluble, la liqueur est concentrée dans le vide, en présence de l'acide sulfurique. (M. Persoz.)

SÉRIE THIONIQUE.

Les quatre acides qui composent cette série ont entre eux la plus grande analogie. Ils se distinguent les uns des autres surtout par leur

composition et par la rapidité plus ou moins grande avec laquelle ils se décomposent; leur stabilité diminue à mesure qu'ils contiennent plus de soufre. Les combinaisons qu'ils forment avec les bases ont seules été examinées avec soin.

Ces acides sont incolores; leur saveur est franchement acide; le chlore les transforme en acide sulfurique, à l'exception de l'acide dithionique. Ils forment des sels solubles avec la baryte, la strontiane, la chaux et l'oxyde de plomb. Ils sont tous *monobasiques*, c'est-dire que l'équivalent de chacun d'eux sature 1 équivalent de base. Ils sont tous isolés par la même méthode, qui consiste à traiter leur sel de baryte par l'acide sulfurique. Ces acides se décomposent de la même manière, spontanément ou par l'action de la chaleur. Leurs dissolutions, exposées à une basse température dans le vide de la machine pneumatique, se concentrent sans que les acides se volatilisent; mais ils se décomposent à un certain point de concentration.

Les formules suivantes indiquent le mode de décomposition qu'éprouve chacun des acides de la série thionique:

Acide pentathionique..... $S^5O^5 = S^4O^5 + S$;
Acide tétrathionique..... $S^4O^5 = S^3O^5 + S$;
Acide trithionique ..... $S^3O^5 = SO^3 + SO^2 + S$;
Acide dithionique..... $S^2O^5 = SO^3 + SO^2$.

ACIDE DITHIONIQUE OU HYPOSULFURIQUE. S^2O^5.

S^2.....	400,00.....	44,44
O^5.....	500,0).....	55,56
	900,00	100,00

Cet acide a été découvert en 1819 par Gay-Lussac et Welter, qui en ont tracé l'histoire complète.

PROPRIÉTÉS.

L'acide dithionique n'est pas connu à l'état anhydre; son hydrate est liquide, incolore, d'une réaction fortement acide; il peut être amené dans le vide à une densité égale à 1,347; si cette concentration est dépassée, il se décompose en acide sulfurique et en acide sulfureux

$$S^2O^5,HO = SO^2 + SO^3,HO.$$

La chaleur fait éprouver à cet acide la même décomposition. Il a peu de tendance à se suroxyder; l'acide azotique, le chlore, l'oxygène, ne lui font subir aucune modification.

L'acide dithionique dissout le zinc avec dégagement de gaz hydrogène.

Tous les dithionates sont solubles dans l'eau, et affectent en général des formes cristallines d'une grande régularité. Ils sont préparés par

double décomposition, en traitant le dithionate de baryte par les différents sulfates solubles.

ANALYSE.

La composition de l'acide dithionique est déterminée en analysant le dithionate de baryte. Ce sel est calciné sous l'influence de la chaleur; il se change en acide sulfureux et en sulfate de baryte. Le poids de ce dernier sel permet de calculer la quantité de baryte contenue dans le dithionate.

Le soufre est dosé en chauffant le dithionate de baryte avec de la potasse et de l'azotate de potasse ; il se forme ainsi un mélange de sulfate de baryte, de sulfate de potasse, de potasse libre et d'azotite de potasse ; la liqueur, saturée par un excès d'acide azotique, est traitée par du chlorure de baryum qui précipite ainsi tout le soufre à l'état de sulfate de baryte.

Lorsque les quantités de baryte et de soufre contenues dans un poids connu de dithionate de baryte pur et sec sont déterminées, le poids de l'oxygène de l'acide dithionique est calculé par différence.

Ce même mode d'analyse est employé pour les trois acides suivants.

Il a été trouvé ainsi que 400 parties de soufre sont unies dans l'acide dithionique à 500 parties d'oxygène.

Ces quantités représentent 2 équivalents de soufre et 5 équivalents d'oxygène. Comme elles neutralisent 1 équivalent de baryte, l'équivalent de l'acide dithionique a par conséquent pour formule S^2O^5.

PRÉPARATION.

L'acide dithionique prend naissance en faisant passer de l'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du peroxyde de manganèse ; il se forme alors une dissolution de sulfate et d'hyposulfate de manganèse :

$$3SO^2 + 2MnO^2 = MnO,SO^3 + MnO,S^2O^5.$$

Il faut avoir soin de maintenir la liqueur froide, autrement il se produirait beaucoup de sulfate. Cette liqueur est traitée par la baryte, qui précipite le protoxyde de manganèse contenu dans le sulfate et dans l'hyposulfate, et sépare l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte insoluble. Le sulfure de baryum, qui précipite le manganèse à l'état de sulfure peut aussi être employé. L'hyposulfate de baryte, qui est soluble, reste en dissolution : en précipitant la baryte par l'acide sufurique, on obtient l'acide dithionique pur.

ACIDE TRITHIONIQUE OU HYPOSULFURIQUE BISULFURÉ. S^3O^5.

S^3.....	600,00.....	54,54
O^5.....	500,00.....	45,46
	1100,00.....	100,00

Cet acide est quelquefois appelé *acide sulfhyposulfurique ;* il a été dé-

couvert par M. Langlois, qui l'a obtenu en traitant le sulfite acide de potasse par le soufre.

L'acide trithionique n'est pas connu à l'état anhydre. Lorsque sa dissolution aqueuse est aussi concentrée que possible, elle constitue un liquide sirupeux, incolore, inodore, d'une saveur acide et un peu amère. Ce liquide se décompose spontanément en dégageant de l'acide sulfureux; il se dépose du soufre et il se forme de l'acide sulfurique. Cette décomposition est très-lente à la température ordinaire ; mais elle devient très-vive au-dessus de 80°.

La plupart des acides décomposent l'acide trithionique libre. Quand un acide est ajouté à une dissolution de trithionate de potasse, ce sel n'est pas décomposé; mais si l'acide employé est de l'acide perchlorique, il se forme aussitôt, à la température ordinaire, un dégagement d'acide sulfureux dû à la décomposition de l'acide trithionique qui a été mis en liberté.

PRÉPARATION.

Il faut d'abord préparer du bisulfite de potasse en faisant arriver de l'acide sulfureux dans une dissolution concentrée et légèrement chauffée de carbonate de potasse. La liqueur laisse déposer par refroidissement des cristaux qui sont redissous et auxquels est mélangé du soufre en fleurs préalablement lavé; le mélange est ensuite abandonné pendant plusieurs jours dans un endroit chaud. La liqueur se colore en jaune, dégage de l'acide sulfureux et laisse cristalliser le trithionate de potasse qui est recueilli et purifié par deux cristallisations successives. Ce sel est assez stable, surtout quand il est cristallisé ; sa dissolution ne précipite pas les dissolutions métalliques, excepté les azotates d'argent et de protoxyde de mercure et le bichlorure de mercure.

La dissolution de trithionate de potasse doit être décomposée par une dissolution concentrée d'acide perchlorique, en ayant soin d'opérer à une température voisine de 0°. L'acide trithionique étendu est ensuite concentré dans le vide.

Cet acide se produit encore dans d'autres circonstances : par exemple, en traitant les hyposulfites en dissolution concentrée par l'acide sulfureux (M. Plessy), ou bien lorsque les hyposulfites de zinc, de cadmium et de plomb sont abandonnés à une décomposition spontanée.

$$2(ZnO,S^2O^2) = ZnS + ZnO,S^3O^5.$$

Cette décomposition s'opère par le seul effet de la concentration des dissolutions de ces sels. (MM. Fordos et Gélis.)

Il est possible également de préparer des trithionates en faisant digérer à + 70° un dithionate avec du soufre. (M. Baumann.)

L'acide trithionique précipite en noir l'azotate de protoxyde de mercure ; ce caractère peut servir dans certains cas à le distinguer des autres acides plus sulfurés de la même série, qui précipitent en jaune par ce réactif.

Les trithionates sont facilement décomposés par la chaleur. Ils donnent du soufre, de l'acide sulfureux et un résidu de sulfate :

$$KO,S^3O^5 = S + SO^2 + KO,SO^3.$$

L'eau bouillante leur fait subir une décomposition du même genre.

ACIDE TÉTRATHIONIQUE, OU HYPOSULFURIQUE TRISULFURÉ. S^4O^5.

S^4.....	800,00.....	61,54
O^5.....	500,00.....	38,46
	1300,00	100,00

La découverte de cet acide est due à MM. Fordos et Gélis, qui l'ont obtenu en traitant les hyposulfites, et notamment celui de baryte, par l'iode. Chaque équivalent d'hyposulfite absorbe un demi-équivalent d'iode, comme l'indique la formule suivante :

$$2(BaO,S^2O^2) + I = BaI + BaO,S^4O^5.$$

Le tétrathionate de baryte se sépare de l'iodure de baryum par cristallisation ; il est décomposé ensuite par l'acide sulfurique pour isoler l'acide tétrathionique.

MM. Fordos et Gélis ont aussi obtenu l'acide tétrathionique en traitant les hyposulfites par les persels de fer, de cuivre et d'or, ou en examinant les produits de la décomposition spontanée de l'acide pentathionique.

ACIDE PENTATHIONIQUE, OU HYPOSULFURIQUE TRISULFURÉ. S^5O^5.

S^5.....	1000,00.....	66,67
O^5.....	500,00.....	33,33
	1500,00	100,00

Cet acide a été obtenu d'abord en faisant agir l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux (M. WACKENRODER); il a été retiré ensuite des produits de la réaction de l'eau sur les chlorures de soufre. (MM. FORDOS et GÉLIS.)

L'acide pentathionique se distingue de l'acide hyposulfureux, avec lequel il est isomère, en ce qu'il forme des sels beaucoup moins solubles dans l'eau que les hyposulfites, et que les pentathionates sont sans action sur l'iode.

PROPRIÉTÉS.

La dissolution aqueuse d'acide pentathionique peut être amenée, par la concentration à une douce chaleur, à la densité 1,370; c'est alors un liquide incolore, inodore, d'une saveur aigre, astringente et amère,

rougissant fortement le tournesol. Il se décompose par la chaleur en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique ; il se forme, en outre, de l'acide sulfurique, de l'eau, et du soufre qui se dépose.

La dissolution étendue d'acide pentathionique n'est décomposée, ni par l'acide sulfhydrique, ni par les acides sulfurique et chlorhydrique étendus; mais l'acide sulfurique concentré décompose cette dissolution. L'acide azotique décompose également cet acide et produit du bi-oxyde d'azote, de l'acide sulfurique et un dépôt de soufre. Le chlore transforme l'acide pentathionique en acide sulfurique.

L'azotate de deutoxyde de mercure donne, avec la dissolution d'acide pentathionique, un précipité blanc ou jaunâtre ; avec l'azotate de protoxyde on obtient un précipité jaune, ce qui distingue l'acide pentathionique des acides tétrathionique, trithionique et dithionique, qui donnent d'abord un précipité noir avec l'azotate de protoxyde de mercure.

L'acide pentathionique forme, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune qui noircit ensuite ; il ne précipite pas l'acétate de plomb. Il est décomposé au contact de la limaille de fer ou de cuivre.

Lorsque l'acide pentathionique se décompose lentement, il donne successivement les acides moins sulfurés S^4O^5, S^3O^5, S^2O^5 ; l'acide sulfurique et l'acide sulfureux sont les derniers produits de l'altération de ces acides. L'expérience démontre que lorsque les différentes parties d'une même dissolution de pentathionate de baryte, sont abandonnées pendant un temps plus ou moins long à la décomposition spontanée, il faut employer des quantités de chlore de moins en moins considérables pour transformer en sulfate le sel qui reste en dissolution, et que le dépôt de soufre devient de plus en plus abondant. C'est ce qu'indiquent les égalités suivantes :

$$S^5O^5 + Cl^{10} + 10HO = 5SO^3 + 10HCl.$$
$$S^4O^5 + Cl^7 + 7HO = 4SO^3 + 7HCl.$$
$$S^3O^5 + Cl^4 + 4HO = 3SO^3 + 4HCl.$$
$$S^2O^5 + Cl + HO = 2SO^3 + HCl.$$

(MM. Fordos et Gélis.)

ANALYSE.

Les pentathionates sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, la chaleur les décompose facilement, de sorte que la composition de l'acide pentathionique ne peut pas être déduite de l'analyse d'un pentathionate anhydre. Mais il est facile d'analyser le pentathionate de baryte en le transformant en sulfate au moyen de la dissolution titrée d'un hypochlorite alcalin. (Voy. les *Généralités sur les sels de la série thionique.*)

PRÉPARATION.

L'acide pentathionique se produit en faisant agir de l'acide sulfhydrique sur une dissolution aqueuse d'acide sulfureux ; la liqueur se trouble et retient en suspension du soufre, qui n'est précipité qu'au

moyen d'un sel alcalin neutre, ou du chlorure de sodium. Mais la liqueur se clarifie au bout de quelques minutes en l'agitant avec de la tournure de cuivre chauffée. Il reste alors en dissolution des traces d'oxyde de cuivre qu'il faut précipiter par un courant d'acide sulfhydrique dont l'excès se dégage par l'action de la chaleur. L'emploi de l'acide sulfhydrique est inutile quand l'acide libre doit être transformé en pentathionate de baryte. En saturant la liqueur à froid par le carbonate de baryte en présence d'un peu d'eau de baryte, tout l'oxyde de cuivre est précipité.

Le perchlorure de soufre, décomposé par l'eau, donne d'abord de l'acide pentathionique qui se décompose ensuite en produisant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE SULFHYDRIQUE. HS.

H.....	12,50.....	5,88.....	2 vol.
S.....	200,00.....	94,12.....	½ de vol.
	212,50	100,00	2 vol.

L'acide sulfhydrique a été découvert par Schéele ; il est nommé souvent *acide hydrosulfurique* ou *hydrogène sulfuré*.

PROPRIÉTÉS.

Cet acide est gazeux, incolore ; son odeur fétide, qui rappelle celle des œufs pourris, constitue une des propriétés caractéristiques de l'acide sulfhydrique. Sa densité est 1,1912.

Il rougit le tournesol à la manière des acides faibles, en lui donnant une teinte d'un rouge vineux.

Cet acide se liquéfie sous une pression d'environ 17 atmosphères à la température ordinaire, et forme alors un liquide incolore très-fluide qui réfracte fortement la lumière. La densité de ce liquide est environ 0,90.

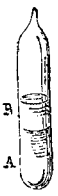


Fig. 299.

L'hydrogène sulfuré peut encore être liquéfié en abandonnant, dans un tube fermé par les deux bouts AB, du bisulfure d'hydrogène, qui a pour composition HS^2 (*fig.* 299). Ce corps se décompose spontanément en soufre qui cristallise et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^2 = HS + S$. Soumis à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, l'acide sulfhydrique devient solide et forme une masse blanche transparente qui a l'aspect du camphre.

(M. FARADAY.)

L'acide sulfhydrique est très-délétère. Un verdier meurt immédiatement dans une atmosphère qui contient 1/1500e de son volume d'a-

cide sulfhydrique ; 1/800e fait périr un chien de moyenne taille ; 1/200e donne la mort à un cheval. (Dupuytren et Thenard.)

Le gaz sulfhydrique se décompose en partie par la chaleur, ainsi que sous l'influence de l'étincelle électrique (*fig.* 300). Il ne peut donc pas être obtenu directement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeurs de soufre.

Fig. 300.

A froid le charbon absorbe ce gaz ; au rouge il le décompose.

Quand on fait arriver de l'hydrogène et de la vapeur de soufre sur des fragments de pierre-ponce chauffés à 490°, on obtient de l'acide sulfhydrique. Dans les mêmes circonstances, le sélénium en vapeur donne de l'acide sélénhydrique. (M. Corenwinder.)

Mis en contact avec une bougie allumée, l'acide sulfhydrique s'enflamme, brûle avec une flamme bleue et se transforme en eau et en acide sulfureux :

$$HS + O^3 = HO + SO^2.$$

Lorsque l'acide sulfhydrique est brûlé dans une éprouvette étroite, il se forme toujours un dépôt de soufre sur les parois ; mais un jet d'hydrogène sulfuré enflammé à l'air libre brûle complétement avec une flamme bleue et une odeur piquante caractéristique. Le gaz détone fortement au contact d'un corps enflammé quand il est mêlé d'air ou d'oxygène.

L'acide sulfhydrique est peu soluble dans l'eau. Ce liquide n'en dissout environ que trois fois son volume à la température de 10°. La dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique se conserve longtemps sans altération à l'abri de l'air ; sous l'influence de l'oxygène, elle se trouble, et le gaz qu'elle contient se transforme en eau et en soufre qui se précipite :

$$HS + O = HO + S.$$

Il se produit aussi dans cette décomposition des traces d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. (M. Jacquelain.) La dissolution d'acide sulfhydrique doit donc être préparée avec de l'eau pri-

vée d'air par l'ébullition et conservée dans des flacons bien fermés.

L'air peut produire une oxydation lente de l'acide sulfhydrique, en présence de certains corps poreux, et sous l'influence d'une température de 40 à 50°; il se forme ainsi de petites quantités d'acide sulfurique. C'est ce qui arrive quand un flacon contenant un morceau de linge et un mélange d'air et d'acide sulfhydrique est maintenu à la température que nous venons d'indiquer. (M. DUMAS).

L'hydrogène sulfuré peut produire de l'acide sulfurique en présence de certains corps oxydants : par exemple, lorsqu'un courant de ce gaz traverse une dissolution d'iodate ou de bromate de potasse : dans ce cas la réaction a lieu à froid. Une dissolution de chromate de potasse additionnée d'acide acétique, ou une dissolution d'un sel de fer au maximum, opèrent la même transformation à chaud; mais le chlorate et le perchlorate de potasse en dissolution n'exercent aucune action sur l'hydrogène sulfuré. L'acide sulfurique concentré absorbe une petite quantité d'acide sulfhydrique ; il se forme alors un peu d'acide sulfureux et il se dépose du soufre. L'acide sulfurique étendu est sans action sur ce gaz. (M. H. ROSE.)

L'alcool dissout environ 6 fois son volume de gaz sulfhydrique.

Quand une dissolution concentrée d'acide sulfhydrique dans l'alcool ou l'éther acétique, est étendue d'eau et soumise à un froid de — 18°, il se forme dans la liqueur des cristaux incolores qui disparaissent par une légère élévation de température et qui paraissent être une combinaison d'acide sulfhydrique et d'eau. (M. MARCHAND.)

L'eau saturée de sel marin ne dissout qu'une petite quantité d'hydrogène sulfuré; aussi, à défaut de mercure, le gaz sulfhydrique pourrait être recueilli sur une dissolution de ce sel.

Le chlore agit à la température ordinaire sur l'hydrogène sulfuré et le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre :

$$Cl + HS = HCl + S.$$

Cette propriété peut servir à combattre les asphyxies dues à l'absorption de l'acide sulfhydrique. Mais dans ce cas, le chlore, qui est lui-même délétère, ne doit être employé qu'avec précaution; la meilleure manière de l'administrer consiste à faire respirer au malade du chlorure de chaux arrosé d'un peu de vinaigre ou d'acide acétique.

Le brôme agit comme le chlore sur l'acide sulfhydrique, et forme de l'acide bromhydrique ainsi qu'un dépôt de soufre.

L'iode décompose aussi l'hydrogène sulfuré ; il se produit de l'acide iodhydrique, et il se dépose du soufre :

$$I + HS = HI + S.$$

Cette propriété a été utilisée pour préparer la dissolution d'acide iodhydrique, et permet de calculer avec exactitude la proportion d'hydrogène

sulfuré contenue dans une eau sulfureuse. En effet, lorsqu'une dissolution alcoolique d'iode très-étendue est versée dans une eau sulfureuse dans laquelle se trouve en suspension de l'amidon, les premières quantités d'iode réagissent sur l'hydrogène sulfuré, et le transforment en acide iodhydrique, qui n'exerce aucune action sur l'amidon ; mais dès que tout l'hydrogène sulfuré a été décomposé, l'iode libre forme, en réagissant sur l'amidon, un composé d'une teinte bleue très-intense (*iodure d'amidon*).

En employant une dissolution alcoolique d'iode titrée, c'est-à-dire pouvant décomposer une quantité d'hydrogène sulfuré déterminée à l'avance, il sera facile de calculer la quantité d'acide sulfhydrique contenue dans l'eau sulfureuse, d'après la quantité de dissolution qu'on aura ajoutée peu à peu jusqu'à l'apparition de la teinte bleue. Ce mode d'analyse constitue la *sulfhydrométrie*, dont la découverte est due à Dupasquier.

Un grand nombre de métaux décomposent l'acide sulfhydrique, tantôt à froid, tantôt sous l'influence de la chaleur, formant des sulfures métalliques et dégageant l'hydrogène de cet hydracide. Le mercure même peut à la longue agir à froid sur l'hydrogène sulfuré, et produire du sulfure de mercure et de l'hydrogène. L'argent noircit rapidement quand il est exposé aux émanations sulfureuses.

Fig. 301.

Le potassium exerce une action toute spéciale sur l'hydrogène sulfuré ; ce métal étant chauffé en présence de ce gaz (*fig.* 301), produit 1 équivalent de sulfure de potassium, qui se combine avec l'acide sulfhydrique non décomposé, pour former du sulfhydrate de sulfure de potassium :

$$2HS + K = KS,HS + H.$$

L'hydrogène, devenu libre, représente exactement la moitié du volume de l'acide décomposé.

Un mélange de 1 volume d'acide sulfhydrique et de 1 volume de deutoxyde d'azote se transforme, au bout d'un certain temps, en sulfhydrate d'ammoniaque et en protoxyde d'azote.

Lorsque l'air intervient dans cette réaction, il se forme de l'acide hypo-azotique ; puis de l'eau, du soufre et du bi-oxyde d'azote qui peut encore produire de l'eau et du soufre avec une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré, et ainsi de suite :

$$AzO^4 + 2HS = AzO^2 + 2HO + 2S.$$

(M. Leconte.)

L'acide sulfhydrique est décomposé par l'acide sulfureux en présence de l'eau; il se produit dans ce cas du soufre et de l'eau :

$$2HS + SO^2 = 2HO.$$

L'acide sulfhydrique forme, dans la plupart des dissolutions métalliques, des précipités de sulfures insolubles qui servent à caractériser et souvent même à doser les différents métaux. Ainsi il est facile de reconnaître dans une liqueur une trace d'un sel de plomb au moyende l'acide sulfhydrique qui produit un précipité noir ou brun foncé de sulfure de plomb. Réciproquement les sels de plomb servent à découvrir les plus petites quantités d'acide sulfhydrique : les chimistes emploient souvent dans ce but des bandes de papier imprégnées d'une dissolution d'acétate de plomb qui noircissent sous l'influence des plus faibles traces d'acide sulfhydrique gazeux ou en dissolution.

ANALYSE DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

La composition de l'acide sulfhydrique est déterminée en décomposant cet acide par un métal qui s'unit au soufre, et met l'hydrogène en liberté.

Le potassium, qui décompose facilement l'acide sulfhydrique, ne peut être employé pour faire cette analyse : en effet, le potassium ne décompose l'acide sulfhydrique qu'incomplétement, en produisant du sulfhydrate de sulfure de potassium.

D'autres métaux, tels que l'étain, chauffés avec l'acide sulfhydrique, en dégagent complétement l'hydrogène.

On introduit un volume connu d'acide sulfhydrique dans une cloche courbe placée sur le mercure; en faisant passer un petit fragment d'étain que l'on chauffe à la lampe à alcool (*fig.* 302); il se forme du sulfure d'étain, et il reste un gaz qui présente toutes les propriétés de l'hydrogène pur. Le volume de l'hydrogène produit est exactement le même que celui de l'acide sulfhydrique employé. Cette expérience démontre déjà que l'acide sulfhydrique contient un volume d'hydrogène égal à son propre volume.

Fig. 302.

En retranchant de la densité de l'acide sulfhydrique qui est exprimée par le nombre 1,1912, la densité de l'hydrogène, 0,0692, le reste, 1,1220, représente le poids du soufre uni à 0,0692 d'hydrogène pour former l'acide sulfhydrique.

Ce nombre est presque le sixième de 6,6546 qui représente la densité de la vapeur de soufre (M. Dumas); ce qui prouve que 1 volume d'hydrogène sulfuré est formé par la combinaison de 1 volume d'hydrogène et de $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre.

La proportion suivante permet de calculer en centièmes la composition de l'acide sulfhydrique :

$$1,1912 : 0,0692 :: 100 : x.$$
$$x = 5,81.$$

Ce nombre représente la quantité d'hydrogène contenue dans 100 d'acide sulfhydrique; le poids du soufre est par conséquent 94,19.

L'expérience démontre que la quantité d'acide sulfhydrique qui sature 1 équivalent de base est exactement 212,50. Ce nombre se compose de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50 et de 1 équivalent de soufre = 200. La formule de l'acide sulfhydrique est donc HS. Elle correspond à 2 volumes d'acide sulfhydrique.

1 volume d'hydrogène sulfuré contenant 1 volume d'hydrogène et $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre, le double, ou 1 équivalent (HS), est formé de 2 volumes d'hydrogène et de $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre; il s'ensuit que, contrairement aux relations qui existent d'ordinaire entre les volumes et les équivalents des corps simples, *l'équivalent du soufre est représenté par $\frac{1}{3}$ de volume.*

PRÉPARATION.

L'acide sulfhydrique est préparé en décomposant un sulfure métallique par un acide.

Il peut être retiré du sulfure de fer obtenu en chauffant un mélange intime de 4 parties de soufre et de 7 parties de fer; ce sulfure est traité par de l'acide sulfurique étendu d'eau, qui forme du sulfate de fer et de l'acide sulfhydrique qui se dégage :

$$FeS + SO^3,HO = FeO,SO^3 + HS.$$

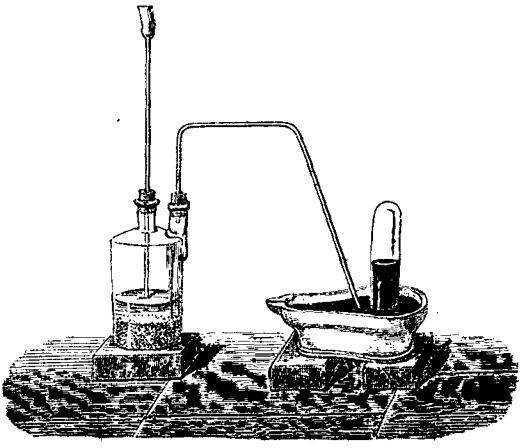


Fig. 303.

La réaction se fait à froid. Le sulfure de fer est introduit dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 303); l'acide sulfurique étant versé par le tube à entonnoir, le gaz se dégage rapidement et est recueilli sur le mercure.

L'hydrogène sulfuré préparé par ce procédé est rarement pur, parce que le sulfure contient souvent un excès de fer, qui dégage de l'hydrogène en présence de l'acide sulfurique étendu d'eau.

Pour obtenir l'acide sulfhydrique à l'état de pureté, il faut attaquer le sulfure d'antimoine en poudre par l'acide chlorhydrique concentré. La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$Sb^2S^3 - 3HCl = Sb^2Cl^3 = 3HS.$$

Le sulfure d'antimoine est introduit dans un ballon A portant un bouchon percé de deux trous. Dans l'un de ces trous s'engage un tube en S qui sert à verser l'acide dans le ballon ; dans l'autre se trouve un tube à dégagement (*fig.* 304).

L'acide sulfhydrique, entraînant toujours en se dégageant une certaine

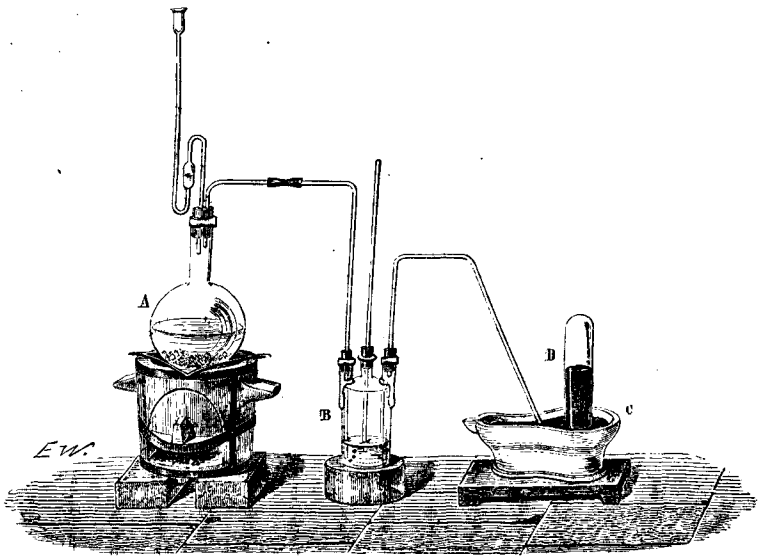


Fig. 304.

quantité d'acide chlorhydrique, doit, avant d'être recueilli sur la cuve à mercure C, dans l'éprouvette D, avoir passé préalablement dans un flacon laveur B qui retient l'acide chlorhydrique.

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine commence à froid, mais elle s'arrête bientôt. Pour la continuer, il est nécessaire de placer quelques charbons sous le ballon ; toutefois il faut chauffer avec lenteur, afin d'éviter que le mélange ne se boursoufle et ne s'introduise dans le tube de dégagement.

Le sulfure d'antimoine n'étant attaqué que par l'acide chlorhydrique concentré, il est nécessaire, aussitôt que le dégagement du gaz se ralentit, de décanter le liquide que renferme le ballon et qui tient en dissolu-

tion le chlorure d'antimoine, pour le remplacer par de l'acide chlorhydrique concentré.

Il se forme souvent un précipité orangé dans les ballons où le sulfure d'antimoine a été attaqué par l'acide chlorhydrique. Ce précipité est du sulfure d'antimoine hydraté qui s'est produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution de chlorure d'antimoine. Le sulfure d'antimoine hydraté, étant décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, ne peut se former que dans des dissolutions faiblement acides.

L'acide sulfhydrique peut encore être préparé en traitant à froid des sulfures de calcium, de baryum, de strontium, par de l'acide chlorhydrique étendu de 2 ou 3 fois son volume d'eau.

La dissolution d'acide sulfhydrique s'obtient en faisant passer ce gaz dans des flacons de Woulf (*fig.* 305).

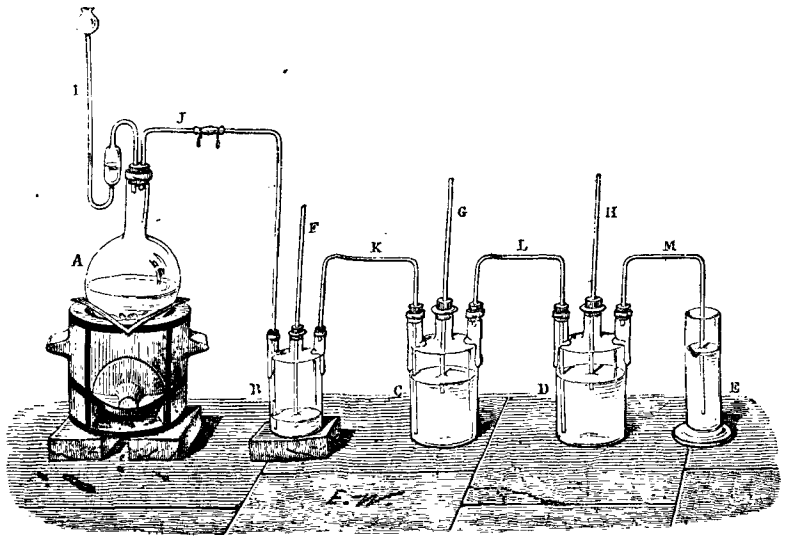


Fig. 305.

A représente un ballon dans lequel l'acide sulfhydrique est produit par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine; C, D sont des flacons contenant de l'eau distillée, privée d'air par l'ébullition, et dans laquelle l'acide sulfhydrique doit se dissoudre; l'acide chlorhydrique qui est entraîné est retenu dans le premier flacon B; l'excès de gaz qui ne reste pas en dissolution dans l'eau est recueilli et absorbé dans une éprouvette E remplie d'une dissolution alcaline; les flacons sont munis de tubes de sûreté F, G, H, qui doivent empêcher l'absorption et laisser rentrer de l'air dans les flacons, s'il se faisait une diminution de pression dans l'intérieur de l'appareil. I est un tube en S qui sert à introduire l'acide chlorhydrique dans le ballon A, où se trouve le sulfure d'antimoine; des tubes recourbés deux fois à angle droit J, K, L, M,

établissent la communication entre le ballon et les flacons condensateurs.

ÉTAT NATUREL DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

L'acide sulfhydrique se rencontre libre ou combiné avec des bases alcalines ou terreuses dans les eaux minérales dites *sulfureuses*. La présence de petites quantités d'acide sulfhydrique libre a été signalée dans les eaux de certaines mers et de plusieurs rivières de l'Afrique.

Les substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre, forment, en se décomposant spontanément, de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz se produit souvent très-abondamment dans les fosses d'aisances; il s'y trouve à l'état de liberté, ou bien en combinaison avec l'ammoniaque. Les gaz intestinaux en contiennent toujours une certaine quantité.

DOSAGE.

Lorsque l'acide sulfhydrique existe dans un mélange gazeux les méthodes suivantes peuvent être employées pour le doser.

La première est basée sur la propriété du peroxyde de manganèse ou de l'oxyde puce de plomb, de décomposer l'hydrogène sulfuré d'une manière rapide et complète; mais ces corps, en vertu de leur porosité, présentent un si grand pouvoir absorbant pour les gaz, que la diminution de volume observée dépasse toujours de beaucoup celle qui correspond à l'hydrogène sulfuré. Cette erreur peut toutefois être évitée, en préparant une pâte épaisse avec du peroxyde de manganèse en poudre fine; cette pâte est introduite dans un moule à balles préalablement graissé. En séchant le moule à une douce chaleur, sur le bain de sable, on obtient ainsi, sans autre intermède, une balle compacte de peroxyde de manganèse qui se détache facilement; elle est ensuite mouillée avec de l'acide phosphorique, en ayant soin toutefois qu'elle conserve encore assez de consistance pour pouvoir être introduite dans l'eudiomètre, à travers le mercure. Si l'humidité qui recouvre les parois de l'eudiomètre a disparu pendant l'absorption de l'hydrogène sulfuré, il faut achever de dessécher le gaz par une balle en acide phosphorique qu'il est facile de préparer en trempant dans l'acide phosphorique fondu un fil de platine roulé en œillet à son extrémité, puis agitant le fil dans l'acide fondu jusqu'à ce que la masse qui y adhère ait atteint la grosseur d'un pois parfaitement sphérique. En observant toutes ces précautions, l'hydrogène sulfuré peut être séparé avec une grande exactitude de l'hydrogène, de l'azote, de l'acide carbonique, des gaz hydrocarbonés, etc.

Il existe un autre procédé de dosage, qui ne fournit pas des résultats aussi exacts, mais qui est surtout applicable lorsque la quantité de gaz à doser est très-petite. Dans ce cas les acides carbonique et sulfhydrique sont simultanément absorbés par une balle en potasse caustique contenant beaucoup d'eau. La balle est introduite dans l'eudiomètre,

telle qu'elle est retirée du moule, c'est-à-dire à l'état sec, pour que la masse ne perde rien par son contact avec le mercure. D'un autre côté, de l'eau distillée, préalablement aiguisée d'acide acétique, est portée à l'ébullition dans deux ballons différents; lorsque l'air est complétement chassé, l'un d'eux est rempli jusqu'au bord avec le liquide bouillant de l'autre, puis bouché hermétiquement avec un liége recouvert d'une plaque de caoutchouc de manière qu'il n'existe aucune bulle d'air entre le liquide et le bouchon. A mesure que la liqueur se contracte par le refroidissement, il faut enfoncer le liége plus profondément pour éviter la formation d'un vide et la rentrée de l'air atmosphérique. Après le refroidissement ce liquide est additionné de quelques gouttes d'empois d'amidon, et la balle de potasse y est introduite immédiatement après avoir été retirée de l'eudiomètre; tout l'acide sulfhydrique se trouve par conséquent dans la liqueur. En y ajoutant goutte à goutte, à l'aide d'une pipette graduée, une solution contenant $0^{gr},001$, d'iode pour chaque division, et en agitant continuellement le liquide, il arrive un moment, rigoureusement accusé par la coloration bleue de la liqueur, où tout l'hydrogène sulfuré a été décomposé par l'iode. Le volume de l'hydrogène sulfuré se déduit de la quantité d'iode employée, puisque chaque milligramme de cette substance correspond à 0,087771 centimètres cubes d'hydrogène sulfuré, réduit à 0° et à $0^{m},76$ de pression.

Afin d'éviter toutes les erreurs dues aux impuretés de la potasse caustique, il est indispensable de répéter la même expérience avec une balle de potasse non traitée par l'hydrogène sulfuré, en retranchant la quantité d'iode nécessaire pour produire la coloration bleue de celle qui a été employée dans la première expérience. Pour que ce dosage puisse fournir des résultats de quelque exactitude, il importe de prendre des quantités constantes et pas trop grandes d'acide acétique et de dissolution d'amidon et d'opérer sur une liqueur étendue contenant au plus, sur 1000 parties d'eau, 5 parties en poids d'hydrogène sulfuré.

(M. R. Bunsen.)

La détermination exacte de l'acide sulfhydrique, lorsqu'il se trouve en proportions infiniment petites dans un mélange gazeux, peut encore se faire à l'aide du permanganate de potasse, qui absorbe très-facilement l'acide sulfhydrique. Quand, dans une série d'appareils de Will contenant une dissolution de potasse, il passe un mélange gazeux ne renfermant que des demi-millionièmes d'acide sulfhydrique, ce gaz est complétement absorbé et forme du sulfure de potassium qui est dosé au moyen d'une dissolution de permanganate de potasse étendue et préalablement titrée par une dissolution d'acide oxalique également titrée. Le volume du mélange gazeux soumis à l'analyse est mesuré au moyen d'un aspirateur, ou mieux encore, à l'aide d'un compteur à gaz d'éclairage. Souvent il arrive que les gaz qui doivent être expérimentés renferment des poussières et des matières organiques volatiles qui réagissent sur le permanganate de potasse : il est convenable de les éliminer, en faisant passer ces gaz

dans des tubes en U renfermant du verre pilé, humecté d'eau acidulée; après avoir traversé ces tubes, les gaz arrivent dans les appareils de Will, où ils se débarrassent de leur acide sulfhydrique. (M. Em. Monier.)

L'acide sulfhydrique en dissolution aqueuse peut être dosé à l'état de sulfure d'arsenic AS^3, ou par la méthode sulfhydrométrique.

Dosage à l'état de sulfure d'arsenic. — La liqueur contenant de l'acide sulfhydrique est introduite dans un flacon bouché à l'émeri, puis elle est mélangée avec un excès d'acide arsénieux en dissolution dans l'acide chlorhydrique. Quand le précipité s'est rassemblé, il est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'eau froide, et pesé après avoir été desséché à 100°. La quantité d'hydrogène sulfuré HS est calculée en multipliant par 0,4146 le poids du sulfure d'arsenic. Pour doser, par ce procédé, l'hydrogène sulfuré gazeux, il faut recevoir le gaz dans une dissolution d'acide arsénieux dans la potasse caustique en excès. Lorsque l'absorption est terminée, la liqueur est rendue acide par une addition d'acide chlorhydrique, puis le précipité est traité comme le précédent. Quand l'hydrogène sulfuré doit être éliminé sous forme de gaz d'une substance solide, celle-ci, après avoir été pesée, est introduite dans un ballon A (*fig.* 306), communiquant avec les deux petits matras B et C, dans les-

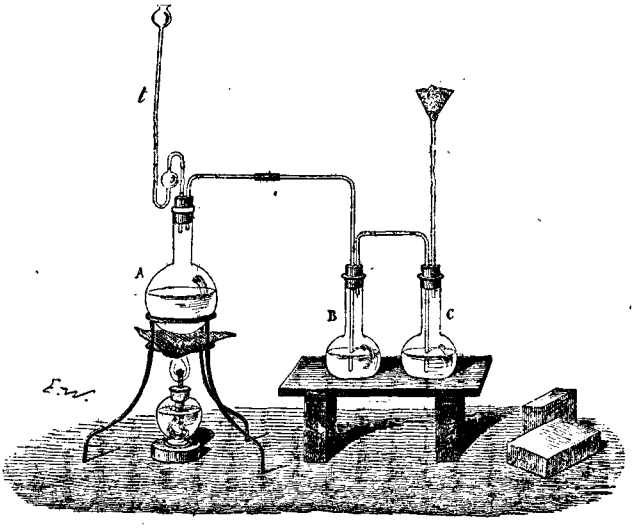


Fig. 306.

quels se trouve la dissolution alcaline d'acide arsénieux; de l'acide chlorhydrique est versé peu à peu par le tube *t*, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz. Il faut ensuite chauffer légèrement le ballon et verser une solution concentrée de bicarbonate d'ammoniaque afin d'expulser complétement le gaz resté dans l'appareil. (M. Fresenius.)

Dosage par la méthode sulfhydrométrique. —Nous avons déjà vu en par-

lant des propriétés générales de l'acide sulfhydrique, la théorie de la *sulfhydrométrie.*

La dissolution d'iode se prépare en dissolvant 2 grammes d'iode pur et sec dans 100 centimètres cubes d'alcool à 85° (DUPASQUIER), ou mieux encore, en faisant dissoudre dans l'iodure de potassium 7gr,463 d'iode, et ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour que la solution occupe rigoureusement 1 litre ; de cette manière chaque centimètre cube de la liqueur titrée exprime 0gr,001 d'hydrogène sulfuré et peut se conserver indéfiniment. Du reste, quelle que soit la proportion d'iode qui ait été employée pour faire la dissolution titrée, la *table sulfhydrométrique* dressée par Dupasquier indique les rapports en poids et en volumes de l'iode employé, et de l'acide sulfhydrique trouvé.

Dupasquier a donné le nom de *sulfhydromètre* à un tube de verre gradué destiné à mesurer la teinture d'iode : ce tube effilé à l'une de ses extrémités a un diamètre intérieur de 3 ou 4 millimètres, et 25 à 30 centimètres de longueur. Il est divisé en degrés d'un demi-centimètre cube et en dixièmes de degré.

Quand le dosage se fait avec la teinture alcoolique d'iode, il est important, avant de consulter la table sulfhydrométrique, de ramener la température à 15° centigrades, ou bien de faire les corrections nécessaires pour la dilatation et la contraction de cette teinture sous l'influence des variations de température, d'après les indications fournies par Gay-Lussac, et qui sont exprimées dans la table suivante :

DEGRÉS du sulfhydromètre.	DEGRÉS de température.	CORRECTION des degrés sulfhydrométriques.	DEGRÉS du sulfhydromètre.	DEGRÉS de température.	CORRECTION des degrés sulfhydrométriques.
1	+ 5° cent.	1,010	1	+ 18° cent.	0,998
1	6	1,009	1	19	0,996
1	7	1,008	1	20	0,995
1	8	1,007	1	21	0,994
1	9	1,004	1	22	0,993
1	10	1,006	1	23	0,992
1	11	1,005	1	24	0,991
1	12	1,004	1	25	0,990
1	13	1,002	1	26	0,989
1	14	1,002	1	27	0,988
1	15	1,001	1	28	0,987
1	16	1,000	1	29	0,986
1	17	0,999	1	30	0,985

Pour faire une correction à l'aide de cette table, il faut multiplier le nombre de degrés représentant la quantité de teinture employée par le nombre qui est en regard du degré de température.

Ainsi 10° sulfhydrométriques à une température de 22° correspondront à :

$$10 \times 0{,}993 = 9{,}9\ 0 ;$$

10° sulfhydrométriques à la température de 22° ne correspondent donc qu'à 9°,930, la température normale de la liqueur devant être à 15°.

Table sulfhydrométrique.

DEGRÉS au sulfhydromètre.	IODE EN GRAMMES.	SOUFRE EN GRAMMES.	ACIDE SULFHYDRIQUE	
			EN GRAMMES.	EN CENTIMÈTRES CUBES à 0m,76 de pression.
0,1	0,001	0,00012735675	0,0001352643	0,087771
0,2	0,002	0,000254	0,000270	0,174864
0,3	0,003	0,000381	0,000405	0,262299
0,4	0,004	0,000509	0,000541	0,349729
0,5	0,005	0,000636	0,000676	0,437162
0,6	0,006	0,000764	0,000811	0,524594
0,7	0,007	0,000891	0,000946	0,612027
0,8	0,008	0,001018	0,001082	0,699459
0,9	0,009	0,001146	0,001217	0,786891
1,0	0,010	0,001273	0,001352	0,874324
2,0	0,020	0,002547	0,002705	1,748648
3,0	0,030	0,003810	0,004057	2,622973
4,0	0,040	0,005094	0,005410	3,497297
5,0	0,050	0,006367	0,006763	4,371622
6,0	0,060	0,007641	0,008115	5,245946
7,0	0,070	0,008914	0,009468	6,120271
8,0	0,080	0,010188	0,010821	6,994595
9,0	0,090	0,011463	0,012173	7,868919
10,0	0,100	0,012735	0,013525	8,743244
20,0	0,200	0,025471	0,027051	17,486488
30,0	0,300	0,038107	0,040579	26,229732
40,0	0,400	0,050942	0,054105	34,972977
50,0	0,500	0,063678	0,067632	43,716221
60,0	0,600	0,076414	0,081156	52,459466
70,0	0,700	0,089149	0,094685	61,202710
80,0	0,800	0,101885	0,108205	69,945954
90,0	0,900	0,114631	0,121737	78,689199
100,0	1,000	0,127356	0,135257	87,432443
200,0	2,000	0,254713	0,270528	174,864886
300,0	3,000	0,381070	0,405792	262,297320
400,0	4,000	0,509427	0,541057	349,729733
500,0	5,000	0,636783	0,676321	437,162217
600,0	6,000	0,764140	0,811585	524,594660
700,0	7,000	0,891497	0,946850	612,027103
800,0	8,000	1,018853	1,082053	699,459547
900,0	9,000	1,146310	1,217378	786,891990
1000,0	10,000	1,273567	1,352643	874,324434

Cette table permet de se rendre compte immédiatement de la richesse d'une eau minérale en soufre et en acide sulfhydrique ainsi que du volume de ce gaz en centimètres cubes.

Si le sulfhydromètre indique par exemple pour 1 litre d'eau sulfureuse 16° $\frac{1}{6}$ de solution employée, on trouve que 10° représentent 0,012735 de soufre, et 8,743244 centimètres cubes d'acide sulfhydrique; que 6° égalent 0,007641 de soufre et 5,245946 centimètres cubes d'acide sulfhydrique, et que $\frac{1}{6}$ de degré correspond à 0,000764 de soufre, et 0,524594 centimètres cubes d'acide sulfhydrique.

La somme de ces divers résultats donne :

SOUFRE POUR 16° $\frac{1}{4}$.	ACIDE SULFHYDRIQUE POUR 16° $\frac{1}{4}$.
10 = 0,012735	8,743244 cent. cubes.
6 = 0,007641	5,245946 —
$\frac{1}{4}$ = 0,000764	0,524594 —
$16\frac{1}{4}$ = 0,021140	14,513784 —

Un grand nombre d'eaux sulfureuses contiennent à côté du sulfure de sodium ou de calcium, une proportion quelquefois considérable de sels alcalins, tels que le carbonate et le silicate de soude. Dans ce cas, une partie de l'iode est absorbée par l'alcali, et l'essai sulfhydrométrique devient évidemment inexact, comme le prouvent les expériences suivantes. (M. FILHOL.)

3 litres d'eau sulfureuse ont été préparés en dissolvant du sulfure de sodium dans l'eau distillée : il a été reconnu, que 1 litre de cette dissolution absorbait 0gr,250 d'iode. 1 litre de la même liqueur additionnée de 0gr,100 de carbonate de soude essayé au sulfhydromètre a absorbé 0gr,280 d'iode. On a introduit dans un autre litre de la même eau sulfureuse 0gr,100 de carbonate de soude, puis du chlorure de baryum pour précipiter de ce sel, et la liqueur n'a plus absorbé que 0gr,250 d'iode.

Une solution de sulfure de sodium a absorbé 0gr,250 d'iode; la même quantité de sulfure de sodium dissous dans l'eau et mêlé avec 0gr,05 de silicate de soude a absorbé 0gr,270 d'iode. Une solution semblable traitée par le chlorure de baryum, n'absorbait plus que 0gr,250.

Ces expériences démontrent que, lorsque les eaux sulfureuses sont alcalines, le sulfhydromètre fournit des résultats erronés, mais que l'on peut éviter toute cause d'erreur, en précipitant, par le chlorure de baryum, le carbonate et le silicate de soude.

Dupasquier avait proposé de saturer les sels alcalins par quelques gouttes d'acide acétique, mais ce moyen ne donne pas un bon résultat.

Il a été démontré en outre que le titre sulfhydrométrique d'une eau sulfureuse et alcaline ne représente pas la quantité de carbonate de soude et de sulfure qu'elle contient. Ainsi, si l'on dissout 0gr,100 de carbonate de soude dans 1 litre d'eau, on trouve que cette dissolution absorbe 0gr,007 d'iode; en la mêlant ensuite avec une eau sulfureuse dont le degré sulfhydrométrique est connu, la même quantité de carbonate de soude, qui ne prenait que 0gr,007 d'iode, en absorbe 0gr,030 en présence d'un sulfure alcalin. C'est un fait extrêmement important dont il faut tenir compte dans les analyses sulfhydrométriques.

Lorsque les eaux contiennent un polysulfure, l'analyse sulfhydrométrique donne des résultats inexacts; on sait, en effet, que l'oxygène de l'air, en réagissant sur les sulfures, produit un polysulfure. En supposant qu'il se forme un trisulfure, 3 équivalents de soufre seraient déplacés par 1 équivalent d'iode, et il en résulterait une erreur considérable. L'altération que les eaux sulfureuses subissent au contact de l'air prouve

suffisamment combien il importe de faire à la source même les essais sulfhydrométriques.

Si l'eau sulfureuse, dont on veut connaître le degré sulfhydrométrique, contient des sulfates et des hyposulfites, l'emploi de l'iode conduit à des résultats erronés, puisque ce réactif agit sur ces sels. Mais les sulfites et les hyposulfites ne se développent dans les eaux sulfureuses que par le contact de l'air ; il est par conséquent facile d'éviter cette cause d'erreur.

D'autres objections ont été adressées au procédé sulfhydrométrique de Dupasquier. Ainsi, on ne peut pas juger, par ce procédé, si le soufre trouvé dans l'eau minérale y existe à l'état d'acide sulfhydrique ou de sulfure, ou bien sous ces deux formes à la fois. Il est difficile aussi de reconnaître, par ce mode de dosage, si les sulfures sont transformés en sulfites ou en hyposulfites, puisque ces sels se comportent avec la solution d'iode comme la solution d'iode, comme l'acide sulfhydrique et les sulfures. Cette altération a lieu toutes les fois que l'eau sulfureuse coule dans des conduits accessibles à l'air.

Le procédé de Dupasquier peut être rendu très-exact à l'aide de quelques modifications qui ont été proposées par M. Henry. Ainsi, pour reconnaître si une eau ne contient que de l'acide sulfhydrique libre, il suffit de l'agiter avec de la poudre d'argent dans un flacon plein ; après un contact prolongé, l'eau perd entièrement son odeur sulfureuse et n'exerce plus aucune action sur l'amidon et la teinture d'iode.

L'analyse de cette eau au sulfhydromètre n'exige donc aucune correction.

Si l'eau minérale ne contient qu'un sulfure alcalin, l'argent en poudre ne diminue pas sensiblement sa richesse sulfureuse, et l'excès au sulfhydromètre donne la quantité de sulfure. Lorsque l'eau minérale renferme en même temps de l'acide sulfhydrique et un sulfure alcalin, il faut déterminer d'abord par le sulfhydromètre, tout le soufre contenu dans un volume connu d'eau, agiter avec de la poudre d'argent une certaine quantité d'eau minérale, pour séparer l'acide sulfhydrique, puis décanter et essayer au sulfhydromètre la liqueur claire. Le chiffre obtenu dans cette dernière opération représente le sulfure, et la différence entre les deux résultats indique la proportion d'acide sulfhydrique.

Afin d'apprécier la quantité de sulfure qui reste dans les eaux en partie altérées, on commence par doser, à l'aide du sulfhydromètre, la quantité totale de soufre qui s'y trouve à l'état de sulfure, de sulfite ou d'hyposulfite ; puis on fait passer un courant d'acide carbonique à travers une nouvelle quantité d'eau, ou mieux encore, on la fait bouillir avec du bicarbonate de potasse, afin de décomposer le sulfure. Lorsque l'odeur sulfureuse a disparu et que l'eau ne donne plus de précipité noir par l'azotate d'argent ammoniacal, on soumet le même volume de liquide clair au sulfhydromètre. La différence entre les deux épreuves fait connaître le poids du sulfure. Malgré les objections dirigées contre cette méthode d'analyse, on peut affirmer que, de tous les procédés proposés

usqu'ici pour le dosage du soufre, celui de Dupasquier est le seul qui donne des résultats exacts. Ce procédé est en outre remarquable par sa grande simplicité, son exécution prompte et par la facilité avec laquelle les personnes peu habituées aux manipulations chimiques peuvent l'employer.

L'équivalent de l'iode étant beaucoup plus élevé que celui du soufre, il en résulte qu'une erreur dans la quantité d'acide modifie à peine le chiffre du composé sulfureux. (M. POGGIALE.)

USAGES.

L'acide sulfhydrique est un des réactifs le plus fréquemment employés dans les recherches analytiques.

Les eaux sulfureuses servent, sous forme de bains, dans le traitement des maladies de la peau. On les emploie aussi comme remèdes internes.

BISULFURE D'HYDROGÈNE. HS^2.

H.....	12,50.....	3,03
S^2.....	400,00.....	96,97
	412,50	100,00

Le bisulfure d'hydrogène a été étudié particulièrement par Thenard, qui l'a comparé à l'eau oxygénée, dont il se rapproche par ses propriétés générales : en effet, le bisulfure d'hydrogène peut être décomposé, comme l'eau oxygénée, par des corps qui n'agissent que par leur présence sans se combiner avec le soufre ou avec l'hydrogène.

PROPRIÉTÉS.

Le bisulfure d'hydrogène est liquide à la température ordinaire, incolore ou légèrement jaunâtre; appliqué sur la langue, il la blanchit comme l'eau oxygénée. Il détruit les matières colorantes; son odeur est fétide, sa saveur piquante. Sa densité est 1,769. Il est combustible et brûle en donnant de l'eau et de l'acide sulfureux.

Un froid de — 20° ne le solidifie pas; exposé à l'action de la chaleur, il se décompose en soufre et en hydrogène sulfuré. Abandonné à lui-même, le bisulfure d'hydrogène se décompose également en acide sulfhydrique et en soufre.

Du bisulfure d'hydrogène introduit dans un tube de verre AB fermé aux deux extrémités est, au bout de quelque temps, décomposé complétement en soufre, qui est ordinairement cristallisé en beaux octaèdres, et en un liquide incolore qui est de l'hydrogène sulfuré liquide (*fig.* 307).

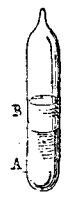


Fig. 307

Si l'on brise le tube, l'acide sulfhydrique reprend immédiatement l'état gazeux en faisant entendre une violente détonation.

Un certain nombre de corps agissent sur le bisulfure d'hydrogène, et déterminent par leur seule présence sa décomposition en soufre et en acide sulfhydrique : tels sont le charbon divisé, le platine, l'or, le bioxyde de manganèse, les bases alcalines et alcalino-terreuses.

Les sulfures solubles ou insolubles agissent de la même manière. Le sucre, l'amidon, la fibrine, décomposent aussi le bisulfure d'hydrogène. Les acides donnent de la stabilité à ce corps.

Le bisulfure d'hydrogène appartient donc à cette classe curieuse de combinaisons dont l'eau oxygénée est en quelque sorte le type.

Nous avons supposé que le bisulfure d'hydrogène a pour formule HS^2; mais il paraît démontré qu'il se forme dans la réaction des acides sur les polysulfures plusieurs autres composés de soufre et d'hydrogène plus riches en soufre que le bisulfure, et que ces corps se trouvent mêlés avec le bisulfure d'hydrogène : aussi le bisulfure d'hydrogène HS^2 n'est pas encore connu dans un état de pureté absolue.

PRÉPARATION.

La préparation du bisulfure d'hydrogène ne présente aucune difficulté. On peut obtenir en peu de temps une centaine de grammes de ce liquide.

Il faut préparer d'abord du polysulfure de calcium en faisant bouillir pendant une heure environ 200 grammes de chaux éteinte, et un poids égal de fleurs de soufre avec 1 litre d'eau. La liqueur refroidie est versée peu à peu dans un grand verre à pied à demi rempli d'acide chlorhydrique légèrement étendu d'eau, en ayant soin de l'agiter continuellement. Il se forme bientôt de nombreuses gouttelettes jaunâtres, d'apparence oléagineuse, qui se réunissent peu à peu au fond du verre. On décante la liqueur rendue laiteuse par l'interposition d'une certaine quantité de soufre provenant de la décomposition d'un sulfure de calcium plus sulfuré que le bisulfure. Il ne reste plus qu'à laver à plusieurs reprises le bisulfure d'hydrogène, qui, en raison de sa grande densité, se précipite rapidement au fond de l'eau.

L'équation suivante rend compte de la formation du bisulfure d'hydrogène :

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2.$$

Il est indispensable de verser le sulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique, et de maintenir toujours un excès d'acide dans la liqueur, parce que le bisulfure d'hydrogène se conserve en présence des acides, et se décompose au contraire sous l'influence du sulfure de calcium. Il est évident qu'en faisant l'inverse de ce qui vient d'être indiqué, c'est-à-dire en versant l'acide chlorhydrique dans le polysulfure de calcium, la liqueur contiendrait un excès de sulfure de calcium qui déterminerait par sa présence la décomposition du bisulfure d'hydrogène.

Plusieurs oxacides, et particulièrement l'acide azotique étendu d'eau, pourraient aussi servir à la préparation du bisulfure d'hydrogène. La réaction serait alors représentée par la formule suivante :

$$CaS^2 + AzO^5,HO = CaO,AzO^5 + HS^2.$$

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'AZOTE.

AZOTURE DE SOUFRE. AzS^2.

Az.....	175,00.....	30,44
S^2.....	400,00.....	69,56
	575,00	100,00

L'azoture de soufre a été découvert en 1837 par Soubeiran, en traitant par l'eau le produit de l'action du gaz ammoniac sur le bichlorure de soufre.

PROPRIÉTÉS.

L'azoture de soufre est un corps solide, jaune, d'une saveur âcre, d'une odeur peu sensible; il irrite fortement les membranes du nez et des yeux. Ce corps détone quand il est pulvérisé avec un corps dur; mais il fuse, sans produire d'explosion, au contact d'un corps en ignition. Il se décompose avec explosion vers 157°.

L'azoture de soufre est insoluble dans l'eau; l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'essence de térébenthine, en dissolvent de petites quantités. Il est plus soluble dans le sulfure de carbone ; 1000 parties de ce liquide en dissolvent 15 parties à la température de l'ébullition. Cette dissolution doit être évaporée immédiatement, car elle s'altère au bout de quelque temps, en formant de l'acide sulfocyanhydrique et un corps particulier qui paraît être du sulfocyanogène.

La dissolution d'azoture de soufre dans le sulfure de carbone laisse déposer ce corps sous forme de petits prismes allongés, terminés par des biseaux et qui dérivent du prisme droit rhomboïdal ; ces cristaux sont transparents et d'un jaune doré.

L'eau décompose lentement l'azoture de soufre en produisant de l'ammoniaque libre et combinée avec les acides hyposulfureux et trithionique :

$$4AzS^2 + 15HO = AzH^3,HO,S^2O^2 + 2(AzH^3,HO,S^3O^5) + AzH^3.$$

Mais le trithionate d'ammoniaque se décompose facilement en donnant du sulfate, du sulfite ou de l'hyposulfite d'ammoniaque.

L'azoture de soufre se combine directement avec les chlorures de soufre, et forme des composés dont nous dirons ici quelques mots.

En mêlant une dissolution d'azoture de soufre dans le sulfure de carbone avec un léger excès d'une dissolution de bichlorure de soufre (SCl)

faite également dans ce même dissolvant, on obtient de petits cristaux d'un jaune doré qu'il est facile de purifier par sublimation. Le résidu de cette distillation se compose de deux corps qui seront décrits plus loin ($SCl,2AzS^2$; $SCl,3AzS^2$.)

Ces cristaux ainsi purifiés sont analysés en les traitant par l'acide azotique étendu; on obtient ainsi une dissolution dans laquelle le chlore est dosé à l'état de chlorure d'argent et le soufre à l'état de sulfate de baryte. L'azote est dosé dans une autre expérience, par la méthode qui sert à analyser les corps organiques azotés. La formule déterminée par ces diverses expériences correspond à SCl,AzS^2.

En employant une plus grande quantité de la dissolution d'azoture de soufre, on obtient un second composé qui se précipite en flocons d'un rouge-cochenille. Chauffé à 110°, ce corps se transforme en un troisième composé $SCl,3AzS^2$; il se dégage du chlorure de soufre. Le précipité rouge-cochenille a pour composition $SCl,2AzS^2$.

Enfin, en employant un excès de la dissolution d'azoture de soufre, ou en décomposant par la chaleur la combinaison précédente, il y a production d'un composé peu soluble dans le sulfure de carbone, inaltérable à l'air, et colorant en rouge la dissolution alcoolique de potasse. Il se décompose au contact de l'eau en donnant des produits très-complexes, entre autres un composé d'un bleu vif. Une eau légèrement ammoniacale le décompose immédiatement. Cette dernière combinaison d'azoture et de chlorure de soufre a pour formule $SCl,3AzS^2$.

Les combinaisons du sulfure d'azote avec le chlorure de soufre forment donc la série suivante :

A. *Chlorosulfate sulfo-azotique*, $SCl,5$ (AzS^2).
B. *Chlorosulfate bi-sulfo-azotique*, $SCl,2$ (AzS^2).
C. *Chlorosulfate bi-sulfo-azotique*, $SCl,3$ (AzS^2).

Il existe des combinaisons analogues formées par le protochlorure de soufre S^2Cl avec l'azoture de soufre. (MM. Fordos et Gélis.)

ANALYSE.

Le composé décrit sous le nom d'azoture de soufre ne contient pas d'hydrogène, car il ne produit pas d'eau quand il est brûlé avec de l'oxyde de cuivre.

En traitant un poids connu de ce corps par une dissolution faible de potasse, puis par une dissolution d'hypochlorite de potasse, on transforme complétement le soufre en sulfate de potasse qu'on précipite ensuite par le chlorure de baryum.

L'azote est dosé comme dans l'analyse des matières organiques azotées. (Voyez le *dosage de l'azote* dans le quatrième volume.)

PRÉPARATION.

Lorsque le gaz ammoniac réagit sur le chlorure de soufre; il se forme,

comme produits définitifs, de l'azoture de soufre, du soufre et du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$3SCl + 4AzH^3 = AzS^2 + S + 3(AzH^3,HCl).$$

Mais il se forme des produits intermédiaires qui ne sont autres que les combinaisons d'azoture et de chlorure de soufre décrites précédemment, et qui finissent par se décomposer en présence d'un excès d'ammoniaque. Quel que soit le chlorure de soufre employé, il y a toujours formation des mêmes produits.

Lorsque le produit brut de cette réaction est traité par le sulfure de carbone, on en sépare du soufre et de l'azoture de soufre ; le résidu insoluble se compose de chlorhydrate d'ammoniaque, de bisulfite d'ammoniaque et d'une petite quantité de soufre appartenant à la modification insoluble dans le sulfure de carbone.

L'action du gaz ammoniac sur le chlorure de soufre étant difficile à régler, il faut opérer de la manière suivante :

On dissout une certaine quantité de bichlorure de soufre dans 8 à 10 fois son volume de sulfure de carbone, et l'on fait arriver dans la liqueur un courant de gaz ammoniac sec. Il se dépose des flocons de chlorhydrate d'ammoniaque, la couleur de la dissolution devient de plus en plus foncée; ensuite se déposent des flocons d'un rouge-cochenille qui se décomposent bientôt en se colorant en brun. Un excès d'ammoniaque détruit ce composé brun ; le courant de gaz doit être arrêté lorsque la dissolution, devenue d'un jaune orangé, ne tient plus en suspension que des flocons très-peu colorés qui sont séparés par filtration. En abandonnant la liqueur claire à l'évaporation spontanée, le soufre cristallise le premier ; l'azoture de soufre s'obtient en évaporant le liquide qui surnage les cristaux de soufre. (MM. Fordos et Gélis.)

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE.

Le chlore forme avec le soufre cinq combinaisons; trois seulement sont connues à l'état de liberté, savoir :

Le protochlorure..... ..... S^2Cl ;
Le bichlorure..... .... SCl ;
Chlorure intermédiaire..... S^4Cl^3.

Les deux autres chlorures ont pour formule : SCl^2 et SCl^3.

Il est admis généralement que les chlorures de soufre produisent, quand on les décompose par l'eau : de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfureux, et que ce dernier acide se change ensuite en acide sulfureux et en soufre ; mais il résulte des expériences de MM. Fordos et Gélis, que l'acide hyposulfureux ne se rencontre jamais dans les produits de la décomposition des chlorures de soufre

par l'eau, et que le soufre, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux sont des produits secondaires résultant de l'altération des acides de la série thionique qui prennent d'abord naissance.

L'analyse d'un composé de chlore et de soufre se fait en décomposant un certain poids de ce corps par l'agitation avec de l'eau dans un flacon bouché. On filtre pour séparer le soufre qui se dépose. La liqueur contient tout le chlore à l'état d'acide chlorhydrique qui est dosé au moyen d'une dissolution titrée d'azotate d'argent. Le poids du soufre peut s'obtenir par différence.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE. S^2Cl.

S^2.....	400,00.....	47,43.....	$\frac{1}{2}$ de vol.
Cl.....	44°,20.....	52,57.....	2 vol.
	843,20	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

Le protochlorure de soufre a été découvert par Thomson ; il est liquide, jaune, fumant à l'air, d'une odeur piquante et fétide, d'une densité égale à 1,628. Il entre en ébullition à 139°, et distille à cette température sans s'altérer. Sa densité de vapeur est 4,65.

Le soufre, le sélénium et le phosphore se dissolvent dans le protochlorure de soufre.

L'eau décompose peu à peu le protochlorure de soufre ; il se forme de l'acide chlorhydrique et des acides oxygénés du soufre qui se décomposent promptement en acide sulfureux et en soufre.

PRÉPARATION.

Le protochlorure de soufre est préparé en faisant arriver du chlore bien sec dans une éprouvette, au fond de laquelle se trouve une certaine quantité de fleur de soufre. Avant que tout le soufre soit transformé en protochlorure, il faut décanter le liquide jaune qui s'est produit et le soumettre à la distillation, en ayant soin de ne pas la pousser trop loin, pour éviter de volatiliser du soufre. Cette opération a pour but de débarrasser le protochlorure de soufre d'une certaine quantité de soufre non combiné qu'il tient en dissolution.

Ce même corps peut également être préparé en distillant un mélange de 1 partie de soufre et de 6 parties de protochlorure de mercure, ou 2 parties de protochlorure d'étain.

Lorsqu'il faut obtenir des quantités un peu considérables de protochlorure de soufre, il est préférable d'employer le procédé suivant :

Le soufre est placé au fond d'une cornue tubulée D (*fig.* 308), qui est chauffée à l'aide de la lampe H ; lorsqu'il est en fusion, on fait passer un courant de chlore que dégage le ballon A où se trouve un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique. Le chlore dégagé,

avant de se rendre dans la cornue D, passe dans le flacon laveur B où il abandonne l'acide chlorhydrique qu'il aurait pu entraîner, et se dessèche ensuite dans l'éprouvette tubulée C remplie de chlorure de calcium. Le protochlorure de soufre formé se condense dans le ballon E, refroidi par un courant d'eau froide qui découle du réservoir F et tombe dans

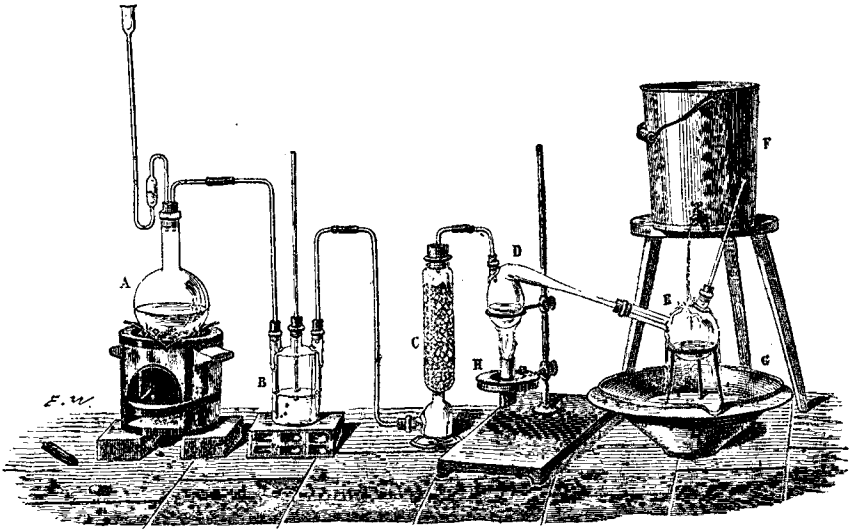


Fig. 308.

la terrine G ; malheureusement il y a toujours un excès de soufre entraîné, aussi est-il nécessaire de le rectifier, le soufre reste dans la cornue.

USAGES.

Le protochlorure de soufre est un des agents employés pour la vulcanisation du caoutchouc.

BICHLORURE DE SOUFRE. SCl.

S	200,00.....	31,09.....	½ de vol.
Cl.....	443,20.....	68,91.....	2 vol.
	643,20	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

Le bichlorure de soufre a une odeur pénétrante et désagréable, une saveur forte, une couleur d'un rouge grenat foncé ; il est liquide à la température ordinaire et peut cristalliser par le froid. Il répand au contact de l'air des vapeurs épaisses. Sa densité est 1,625 ; celle de sa vapeur est 3,549.

Le bichlorure de soufre se décompose par l'ébullition et dégage du chlore ; cependant l'ébullition du bichlorure de soufre se maintient con-

stante à 64° en faisant passer dans le liquide un rapide courant de chlore sec. (M. MARCHAND.) Si un flacon rempli de bichlorure de soufre est exposé à la radiation solaire, ce corps se décompose avec explosion.

Un grand nombre de corps peuvent décomposer le bichlorure de soufre. La plupart des métaux agissent sur ce corps en produisant à la fois des sulfures et des chlorures : ainsi, lorsqu'on l'agite avec du mercure, la surface du métal se ternit, il se produit un vif dégagement de chaleur, et bientôt, à la place du mercure et du chlorure de soufre, il n'y a plus qu'une masse grise, qui est un mélange de sulfure et de chlorure de mercure.

Lorsqu'on fait arriver du chlore humide dans un flacon renfermant quelques grammes de chlorure de soufre saturé de chlore et placé dans un mélange réfrigérant, il se forme au bout de quelque temps un dépôt cristallin, incolore, qui est débarrassé du chlorure de soufre qu'il retient en le soumettant pendant plusieurs heures à l'action d'un courant de chlore sec. Ces cristaux, abandonnés à eux-mêmes pendant plusieurs mois, se transforment, sans changer de composition, en un liquide très-fluide, à peine coloré en jaune, qui ne se solidifie pas à — 18°, et que l'eau dissout en le transformant en acides sulfurique et chlorhydrique, ce qui permet de l'analyser facilement. La composition de ce corps peut être représentée par la formule $S^2O^3Cl^2$; il a été désigné sous le nom de *composé hypochlorosulfurique*. (M. MILLON.)

D'après MM. Fordos et Gélis, le bichlorure de soufre aurait pour formule S^5Cl^5 et correspondrait à l'acide pentathionique S^5O^5. Le bichlorure de soufre se transformerait dans l'eau, à une basse température, en acide chlorhydrique et en acide pentathionique :

$$S^5Cl^5 + 5HO = 4HCl + S^5O^5.$$

PRÉPARATION.

Le bichlorure de soufre est obtenu en traitant le soufre ou le protochlorure de soufre par un excès de chlore.

Le protochlorure de soufre est introduit dans une éprouvette entourée de glace ou d'eau froide, dans laquelle arrive un courant de chlore. Le protochlorure absorbe une grande quantité de chlore et devient rouge en augmentant de volume. Il se forme au fond de ce liquide rouge, ainsi que dans le tube qui conduit le gaz, des cristaux de ce même bichlorure de soufre SCl.

CHLORURE DE SOUFRE INTERMÉDIAIRE. S^4Cl^3.

Le bichlorure de soufre se décompose avec une grande facilité, lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur ; son point d'ébullition s'élève rapidement de 64° à 78°, et reste ensuite stationnaire à cette température.

Le liquide d'un jaune orangé foncé obtenu ainsi paraît être un chlo-

rure de soufre particulier, dont la formule est S^4Cl^3. Sa composition permet de le considérer comme une combinaison des deux chlorures précédents : $S^3Cl^3 = S^2Cl + S^2Cl^2$.

CHLORURE DE SOUFRE. SCl^2.

S	200,00.....	18,41
Cl^2.....	886,40.....	81,59
	1086,40	100,00

Ce chlorure de soufre, qui correspond par sa conposition à l'acide sulfureux, n'existe pas à l'état isolé, mais seulement combiné avec quelques chlorures métalliques, et principalement avec le perchlorure d'étain. Ce dernier composé, découvert par M. H. Rose, a pour formule: $SnCl^2,2SCl^2$.

PERCHLORURE DE SOUFRE. SCl^3.

S.....	200,00.....	13,08
Cl^3.....	1329,60.....	86,92
	1529,60	100,00

La combinaison de chlore et de soufre représentée par la formule SCl^3 est celle qui contient le plus de chlore ; elle correspond à l'acide sulfurique. Le chlorure SCl^3 n'est pas connu à l'état de liberté : il existe dans le composé $SCl^3,5SO^3$ qui est obtenu en mêlant le chlorure SCl avec de l'acide sulfurique de Nordhausen et en distillant le mélange.

(M. H. Rose.)

Les premiers produits qui se volatilisent sont de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre ; la combinaison $SCl^3,5SO^3$ distille ensuite, et il ne reste bientôt que de l'acide sulfurique monohydraté dans la cornue : la combinaison $SCl^3,5SO^3$, ainsi obtenue, contient un excès d'acide sulfurique que l'on sépare par une seconde distillation.

Ce composé peut être préparé en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans du protochlorure de soufre S^2Cl refroidi dans un mélange de glace et de sel, jusqu'à ce que l'acide se condense sous forme solide. Il se produit une combinaison d'acide sulfurique et de protochlorure de soufre, qui se décompose rapidement à la température de 10°, en dégageant de l'acide sulfureux. En chauffant jusqu'à 100° le résidu de cette décomposition, l'acide sulfurique employé en excès est volatilisé, ou bien le chlorure S^2Cl est éliminé, dans le cas où celui-ci est resté en excès. Le point d'ébullition s'élève ensuite jusqu'à 145°, température à laquelle distille la combinaison $SCl^3,5SO^3$ que l'on recueille.

Cette combinaison est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur particulière. Il fume légèrement à l'air. Sa densité est 1,818, et sa densité

de vapeur 4,481. Il bout à 145°. L'eau le décompose en produisant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, ce qui permet de l'analyser très-facilement en dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent et le soufre à l'état de sulfate de baryte.

Berzelius, M. H. Rose et plusieurs autres chimistes ont considéré la combinaison SO^2Cl (acide chlorosulfurique), dont nous avons parlé à propos de l'acide sulfureux, comme une autre combinaison du chlorure de soufre SCl^3 avec l'acide sulfurique anhydre :

$$3SO^2Cl = SCl^3,2SO^3.$$

D'après cette hypothèse, cette combinaison a reçu le nom de *biaci-chloride sulfurique;* la combinaison $SCl^3,5SO^3$ celui de *quinquaci-chloride sulfurique.*

De même la combinaison SO^2I (acide iodosulfurique) a été représentée par la formule $SI^3,2SO^3$ et a été appelée *biaci-iodide sulfurique.*

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE BROME,

L'IODE ET LE FLUOR.

Ces combinaisons ont été jusqu'à présent peu étudiées.

En faisant agir du brôme sur de la fleur de soufre, à la température ordinaire, il se forme un liquide brun foncé, oléagineux, fumant, dont l'odeur rappelle celle du chlorure de soufre. Ce liquide n'est pas altéré par l'eau froide ; mais l'eau à + 10° le décompose avec une légère explosion en produisant des acides sulfurique, bromhydrique et sulfhydrique.

Lorsque ce liquide est soumis à la distillation, le premier tiers du produit distillé paraît être un composé défini S^4Br^3, correspondant au chlorure S^4Cl^3. Ce qui réste dans la cornue est un mélange de cette combinaison et d'un autre bromure. Enfin, lorsque la distillation est achevée, il reste dans la cornue un résidu visqueux qui contient encore du brôme. (M. H. Rose.)

En chauffant légèrement un mélange de 4 parties d'iode et de 1 partie de soufre, on obtient une masse cristalline, brillante, d'un gris d'acier, qui se décompose à une température un peu plus élevée que celle qui détermine sa formation ; l'iode se volatilise et le soufre reste. Il se forme cependant une petite quantité d'un sublimé cristallin, qui contient de l'iode et du soufre et dont la composition paraît constante. (M. H. Rose.)

La combinaison du soufre avec le fluor est un liquide volatil, fumant à l'air. Il est obtenu en distillant dans un appareil de platine un mélange de soufre et de fluorure de plomb ou de mercure. (H. Davy.) Dans cette expérience, une partie du soufre se combine avec le métal de l'appareil.

SÉLÉNIUM

ÉQUIVALENT : Se = 495,28.

HISTORIQUE.

Le sélénium a été découvert en 1817 par Berzelius, qui l'a retiré d'un sédiment rouge trouvé dans une chambre de plomb qui avait servi pendant longtemps à fabriquer de l'acide sulfurique avec du soufre de Fahlun (Suède).

PROPRIÉTÉS.

Le sélénium est un corps solide, d'un brun rougeâtre foncé, présentant une surface miroitante d'un éclat métallique. Sa cassure est vitreuse et d'un gris de plomb ; sa densité est égale à 4,3. Ces propriétés se rapportent au sélénium fondu et brusquement refroidi ; quand on le laisse revenir lentement à l'état solide, il prend une texture grenue, et sa densité s'élève à 4,801. (M. SCHAFFGOTSCH.) Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il ne s'électrise par le frottement que dans l'air sec. Il est peu dur, peut être rayé par le couteau, cassant comme le verre et facile à pulvériser. Le sélénium brûle difficilement, avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur fétide caractéristique, et en produisant de l'acide sélénieux.

Le sélénium présente très-peu de tendance à cristalliser. Quand une dissolution de sélénhydrate d'ammoniaque est abandonnée au contact de l'air, elle se décompose peu à peu, en se recouvrant d'une pellicule de sélénium qui présente à sa surface inférieure des cristaux d'apparence lamelleuse qui semblent dériver d'un prisme droit à base rectangulaire. (M. FRŒBEL.) Le sélénium du commerce est en masses amorphes, sous la forme de petits cylindres ou de médaillons à l'effigie de Berzelius.

Le sélénium se ramollit vers 100° ; si on le laisse refroidir après l'avoir porté à cette température, il reste mou pendant un certain temps et peut se pétrir entre les doigts ou se tirer en longs fils. Le sélénium purifié ne fond qu'à 250°. (M. SACC.)

Le sélénium en poudre est rouge-cinabre, soit qu'on obtienne cette poudre par une simple division mécanique du sélénium fondu, soit qu'on la précipite par voie humide. Quand on interpose entre l'œil et la lumière le sélénium en lame mince, il paraît d'un rouge-hyacinthe.

Ce corps est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et colore cet acide en vert ; l'eau peut le précipiter de cette

dissolution. A la température de 46°6, point d'ébullition du sulfure de carbone, 100 parties de ce liquide en dissolvent 0,1 ; à 0° la même quantité en dissout 0,016. Le sélénium cristallisé dans le sulfure de carbone se présente sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Les plus gros cristaux s'obtiennent en plaçant le sélénium et le sulfure de carbone dans un tube de verre très-fort et scellé hermétiquement, qu'on expose pendant longtemps et alternativement à une température ordinaire, ou à une chaleur un peu inférieure à 100 degrés. (M. MITSCHERLICH.)

Le sélénium se dissout dans une dissolution d'hydrate de potasse, sous l'influence de la chaleur. La dissolution est d'une couleur brun foncé, elle est si foncée qu'elle paraît presque opaque. L'acide azotique et l'eau régale dissolvent facilement le sélénium en donnant de l'acide sélénieux. Le sélénium soumis à l'action d'un courant de chlore se transforme en chlorure de sélénium liquide $SeCl^2$; si le chlore est en excès, il y a production de chlorure de sélénium solide $SeCl^4$. Lorsqu'un courant de chlore passe au-dessus d'une certaine quantité de sélénium recouvert d'une couche d'eau, il se forme d'abord du chlorure de sélénium blanc solide qui se dépose à l'état solide avant de se dissoudre dans l'eau. Quand le liquide vient à être agité, il devient rouge, ce qui est dû à une précipitation de sélénium très-divisé; parce que le chlorure de sélénium se décompose en partie au contact de l'eau.

Le sélénium entre en ébullition au rouge sombre, et se convertit en une vapeur jaune moins foncée que celle du soufre. Cette vapeur se condense contre les corps froids en une poudre rouge-cinabre (*fleurs de sélénium*). Cette poudre est très-inflammable et se transforme par la combustion en acide sélénieux.

Projeté sur un charbon incandescent, le sélénium répand des fumées rouges dues à la condensation des vapeurs qui ont échappé à la combustion; dans ce cas, une partie du sélénium passe à l'état d'acide sélénieux, et une autre se change en un composé gazeux, mal connu jusqu'à présent, qui exhale une odeur fétide de raifort.

D'après M. Sacc, le sélénium chauffé dans l'air parfaitement sec n'y répand aucune odeur. Ce chimiste attribue à une quantité extrêmement petite d'acide sélénhydrique l'odeur qui se manifeste lorsque le sélénium est projeté sur un charbon rouge au contact de l'air, qui est toujours humide.

Il a été reconnu que les différences que présente le sélénium tiennent à l'existence d'une modification allotropique de ce corps, analogue à celle que présente le soufre, et mise en évidence par ce fait que le sélénium cristallisé fond à 217° sans présenter aucun ramollissement préalable. Il suffit d'exposer le sélénium amorphe à l'action des rayons solaires pour le faire passer peu à peu à l'état cristallisé. (M. HITTORF.)

Le sélénium existe donc sous deux modifications : l'une vitreuse, l'autre métallique. Sous ces deux états le sélénium présente des propriétés physiques très-distinctes, et le passage de l'un à l'autre est accompagné

de phénomènes très-curieux qu'il est facile de mettre en évidence.

Lorsqu'on fond du sélénium jusqu'à l'état de liquidité et qu'on le verse dans une rigole formée par une lame mince de laiton ou dans un tube de verre, il se solidifie sous forme d'une masse noire, à surface brillante, dont la cassure ressemble complétement à celle d'un verre noir ou à de l'obsidienne, et qui ne présente nullement l'aspect métallique.

Cette masse vitreuse offre par transparence une couleur d'un rouge-rubis. La poussière reste grise sous le pilon, et la couleur rouge ne se développe que quand le pilon est frotté sur une feuille de papier. Le sélénium s'obtient dans cet état vitreux, quand, après l'avoir fondu, on le laisse refroidir lentement.

Mais si le sélénium vitreux est chauffé de manière à ce que sa température s'élève très-lentement, au moment où le thermomètre indique de 96 à 97 degrés, la température s'élève tout d'un coup avec une grande rapidité et en peu de minutes elle dépasse 200 à 300°. En examinant ensuite la matière on voit que son état physique a complétement changé. La surface présente une couleur d'un gris bleuâtre et un éclat franchement métallique. La cassure, au lieu d'être vitreuse et à grains métalliques très-fins, ressemble complétement à celle de la fonte grise. La masse s'aplatit sous le marteau avant de se casser et l'empreinte présente un éclat métallique très-vif; la lime produit également des surfaces d'un poli métallique. En un mot, sous cette modification le sélénium présente un caractère métallique très-prononcé.

Le sélénium vitreux peut être maintenu à une température de 90 degrés sans qu'il subisse de modification isomérique. Le sélénium métallique est meilleur conducteur de la chaleur que le sélénium vitreux. Le sélénium précipité à l'état de poudre rouge de ses dissolutions appartient à la modification vitreuse. (M. Regnault.)

Le sélénium obtenu par un refroidissement lent est insoluble dans le sulfure de carbone, tandis que celui qui a été refroidi brusquement y est entièrement soluble.

Si l'on chauffe brusquement du sélénium cristallisé dans le sulfure de carbone, en le mettant dans un petit creuset de platine dont la température dépasse 200 degrés, les cristaux fondent et donnent par un refroidissement brusque une masse vitreuse. Le sélénium en grains cristallins et celui qui est obtenu par la cristallisation du séléniure de potassium ne changent pas lorsqu'ils sont traités de la même manière.

Le sélénium insoluble dans le sulfure de carbone est beaucoup plus foncé que le sélénium soluble, même lorsqu'il est en poudre fine, ou lorsqu'on l'essaye sur du biscuit de porcelaine; cependant un trait sur du parchemin, qui donne une poussière très-fine, paraît de la même couleur pour les deux variétés.

Du sélénium amorphe, obtenu en réduisant de l'acide sélénieux par l'acide sulfureux, lorsqu'il est recouvert de sulfure de carbone, se transforme, au bout de quelque temps, en sélénium cristallin dont la

forme n'est pas déterminable, mais qui est complétement soluble dans le sulfure de carbone. Le sulfure de carbone en contact avec le sélénium vitreux ne le transforme pas en sélénium cristallin, comme cela a lieu pour la transformation des prismes obliques de soufre en octaèdres rhomboïdaux droits ; mais si l'on réduit en grains, du sélénium vitreux, ce qui peut se faire en le fondant et en le coulant dans l'eau froide, et si on le met pendant quelques semaines, dans un vase fermé, avec du sulfure de carbone, une partie du sélénium vitreux se dissout, et la dissolution dépose sur les grains de petits cristaux à faces éclatantes; il y a donc eu dans ce cas dissolution et cristallisation successives.

Il résulte des observations précédentes que le sélénium en grains est identique à celui qui est obtenu en faisant cristalliser une dissolution de séléniure de sodium ou de potassium, mais qu'il est essentiellement différent de celui qui cristallise dans le sulfure de carbone. Dans ces deux états le sélénium se comporte d'une part comme le soufre en prismes obliques, d'autre part comme le soufre en octaèdres rhomboïdaux droits; cependant le sélénium manifeste une stabilité beaucoup plus grande dans ses deux états allotropiques. Le sélénium en poudre ou vitreux paraît encore différent de ces deux variétés à cause de son état amorphe. (M. MITSCHERLICH.)

Le sélénium dégagé au pôle positif durant l'électrolyse de l'acide sélénhydrique est soluble dans le sulfure de carbone. Au contraire, le sélénium dégagé au pôle neutre durant l'électrolyse de l'acide sélénieux est en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone, et la partie dissoute tout d'abord y devient entièrement insoluble par le seul fait de l'évaporation, à peu près comme le soufre des hyposulfites. Ces faits conduisent à admettre deux variétés de sélénium, l'un *électro-négative*, l'autre *électro-positive*. (M. BERTHELOT.)

ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION.

Le sélénium est très-peu répandu dans la nature. On le rencontre à l'état de combinaison avec différents métaux, principalement avec le plomb, le cuivre, l'argent et le mercure, dans la serpentine qui enveloppe l'eukairite. M. Gmelin l'a trouvé dans de l'acide sulfurique fabriqué à Kreslitz en Bohême et provenant de la distillation des pyrites de fer.

Le sélénium est extrait des séléniures naturels, et principalement des minerais sélénifères du Harz, au moyen du procédé suivant :

Le minerai pulvérisé est traité par l'acide chlorhydrique étendu qui lui enlève les carbonates terreux avec lesquels il est mélangé. Le résidu, bien lavé et séché, est mêlé avec son poids de flux noir et calciné au rouge pendant une heure. Il se forme du séléniure de potassium qu'on sépare en lavant à l'eau bouillante la masse refroidie et rapidement pulvérisée. On obtient ainsi une dissolution d'un rouge brun; le résidu insoluble resté sur le filtre retient les métaux (cuivre, plomb, argent), qui étaient

combinés avec le sélénium. La dissolution de séléniure de potassium, abandonnée au contact de l'air, s'oxyde peu à peu; il se forme de la potasse, et le sélénium se réunit en une masse grise qui est lavée avec soin, desséchée et soumise ensuite à la distillation.

Lorsque le sélénium contient du soufre, il faut le transformer en séléniate et en sulfate de potasse par la calcination avec un mélange de nitre et de carbonate de potasse. La masse calcinée est dissoute dans l'acide chlorhydrique ; on sature la liqueur par de l'acide sulfureux gazeux, et on la porte à l'ébullition ; l'acide sélénique est réduit, le sélénium se précipite sous forme de flocons rouges, tandis que le sulfate de potasse reste en dissolution. (M. WŒHLER.)

DOSAGE.

Le sélénium est ordinairement dosé à l'état de liberté. Quand ce corps existe dans une dissolution à l'état d'acide sélénieux, on réduit cet acide par l'acide sulfureux ; à cet effet la dissolution est acidulée par de l'acide chlorhydrique et additionnée d'un sulfate alcalin ; la liqueur est chauffée jusqu'à l'ébullition, de manière que le sélénium, qui se présente sous la forme d'une poudre rouge très-divisée, prenne de l'agrégation et puisse être plus facilement recueilli et pesé.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.

OXYDE DE SÉLÉNIUM.

Berzelius a donné le nom d'oxyde de sélénium à un corps gazeux qui se produit lorsqu'on chauffe du sélénium dans l'oxygène sans l'enflammer.

Ce corps a une forte odeur caractéristique de rave pourrie; il paraît neutre; ses propriétés sont à peine connues.

ACIDE SÉLÉNIEUX. SeO^2.

Se.....	495,28.....	71,24
O^2.....	200,00..... ...	28,76
	695,28	100,00

L'acide sélénieux est un corps solide, blanc, très-soluble dans l'eau, d'une saveur acide. Il est soluble dans l'alcool. Il cristallise en longues aiguilles ou en prismes volumineux par dissolution ou par sublimation; lorsqu'on le chauffe, il se volatilise vers 300° sans entrer en fusion; sa vapeur est faiblement colorée en vert jaunâtre. Il est réduit facilement par les corps avides d'oxygène. Ainsi plusieurs métaux, le fer et le zinc, par

exemple, décomposent la dissolution d'acide sélénieux et précipitent le sélénium sous forme d'une poussière rouge-cinabre.

On réduit encore facilement l'acide sélénieux en faisant chauffer sa dissolution avec de l'acide sulfureux, ou mieux encore avec du sulfite d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique. La poudre rouge ainsi obtenue devient noire quand on la chauffe légèrement.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide sélénieux en produisant du sulfure de sélénium.

La réduction de l'acide sélénieux à l'état de sélénium, sous la forme d'un précipité rouge caractéristique, produite par l'action de l'acide sulfureux, permet de le reconnaître facilement et de le distinguer des autres acides. (M. H. Rose.)

ANALYSE.

La composition de l'acide sélénieux peut se déduire de l'analyse du sélénite de plomb ou du sélénite d'argent. On peut aussi déterminer la quantité de sélénium que contient un poids d'acide sélénieux qu'on réduit par l'acide sulfureux, ou encore traiter par l'acide azotique un poids connu de sélénium.

PRÉPARATION.

L'acide sélénieux, qui correspond à l'acide sulfureux, se produit, soit en chauffant du sélénium dans un excès d'oxygène, soit en traitant à chaud le sélénium par l'acide azotique ou l'eau régale. Le soufre produit, dans ce cas, de l'acide sulfurique.

ACIDE SÉLÉNIQUE. SeO^3,HO.

Se.....	495,28.....	62,28
O^3.....	300,00.....	37,72
	795,28	100,00

L'acide sélénique présente quelque analogie avec l'acide sulfurique; cependant il n'est pas connu à l'état anhydre. Son hydrate est liquide, d'une consistance huileuse; il manifeste pour l'eau une affinité qui peut être comparée à celle de l'acide sulfurique monohydraté pour ce liquide. Sa densité est 2,6. Il a une telle affinité pour la baryte, que l'acide sulfurique, malgré son énergie et l'insolubilité du sulfate de baryte, ne décompose pas le séléniate de baryte. L'acide sélénique produit dans son contact avec l'eau autant de chaleur que l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique le décompose à l'aide de l'ébullition; il se forme de l'acide sélénieux et il se dégage du chlore; aussi le mélange des deux acides attaque l'or et le platine, comme l'eau régale. L'acide sélénique dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. L'acide sélénique seul peut dissoudre l'or, mais non le platine. L'acide sulfureux et l'acide

sulfhydrique sont sans action sur l'acide sélénique. Il se décompose, vers 300°, en acide sélénieux et en oxygène.

L'affinité de cet acide pour la baryte et la manière dont il se comporte avec l'acide chlorhydrique sont deux caractères qui permettent de le distinguer des autres acides.

ANALYSE.

La composition de l'acide sélénique peut se déduire de l'analyse du séléniate de plomb. On décompose par l'acide sulfhydrique un poids connu de ce corps, que l'on met en suspension dans l'eau. On filtre pour séparer le sulfure de plomb. On dose le sélénium de l'acide sélénique qui reste en dissolution, en le décomposant par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfureux. Le plomb est dosé à l'état de sulfate, en calcinant le sulfure de plomb avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. L'oxygène s'obtient par différence.

PRÉPARATION.

L'acide sélénique prend naissance par la calcination, avec l'azotate de potasse, du sélénium, d'un séléniure ou d'un sélénite. Il se forme ainsi du séléniate de potasse qu'on dissout dans l'eau et qu'on précipite par l'azotate de plomb. L'acide sélénique est alors obtenu en décomposant le séléniate de plomb par l'acide sulfurique ou par l'acide sulfhydrique.

DOSAGE.

L'acide sélénique est dosé à l'état de séléniate de baryte.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE. HSe.

H.....	12,50.....	2,46.....	2 vol.
Se.....	495,28.....	97,54.....	»
	507,78	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

Cet acide, dont on doit la découverte à Berzelius, est gazeux, incolore; sa densité est 3,421. Il possède une odeur qui rappelle entièrement celle de l'acide sulfhydrique; il est encore plus vénéneux que ce dernier acide. Lorsqu'on en respire une certaine quantité, il irrite fortement la muqueuse des fosses nasales; le sens de l'odorat est même complétement paralysé et ne revient qu'au bout de plusieurs heures, souvent même au bout de plusieurs jours.

L'acide sélénhydrique est combustible, et laisse en brûlant un dépôt rouge de sélénium.

L'eau dissout une certaine quantité de cet acide. La dissolution expo-

sée à l'air se décompose rapidement ; il se forme de l'eau et du sélénium qui se dépose sous la forme d'une poudre rougeâtre.

L'acide sélénhydrique est formé de 97,54 de sélénium et 2,46 d'hydrogène. Sa formule HSe correspond à 2 volumes.

On le prépare en traitant par l'acide chlorhydrique le séléniure de fer ou de potassium.

Le meilleur procédé de préparation consiste à verser dans un petit ballon entièrement rempli d'eau du séléniure de phosphore ; on produit ainsi de l'acide phosphorique et de l'acide sélénhydrique qui se dégage.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE CHLORE.

PROTOCHLORURE DE SÉLÉNIUM. Se^2Cl.

Ce composé est un liquide d'un brun orangé très-foncé, peu fluide, très-volatil, et d'une odeur piquante. Quand on le verse dans l'eau froide, il tombe au fond de ce liquide et se recouvre d'efflorescences rouges ; il se décompose lentement ainsi en donnant de l'acide sélénieux, de l'acide chlorhydrique et du sélénium, comme l'indique l'équation suivante :

$$2Se^2Cl + 2HO = SeO^2 + 2HCl + Se^3.$$

Dans l'eau bouillante, la décomposition est beaucoup plus rapide, de sorte que le chlorure de sélénium paraît se prendre en une masse solide.

ANALYSE.

On détermine la composition du chlorure de sélénium en décomposant par l'eau un poids connu de ce corps ; on dose le chlore à l'état de chlorure d'argent ; le sélénium est pesé directement lorsqu'on a réduit l'acide sélénieux par un mélange de bisulfite d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique.

PRÉPARATION.

Le protochlorure de sélénium s'obtient par l'action du chlore sur le sélénium en excès.

BICHLORURE DE SÉLÉNIUM. $SeCl^2$.

Le bichlorure de sélénium est un corps blanc, cristallin, qui se volatilise facilement en donnant des vapeurs jaunes, comme celles de l'acide sélénieux, et que l'on voit se condenser sous forme de cristaux très-déliés. Il se dissout dans l'eau sans qu'il se dépose du sélénium :

$$SeCl^2 + 2HO = SeO^2 + 2HCl.$$

L'analyse de ce composé se fait comme celle du protochlorure.

On le prépare en faisant agir un excès de chlore sur du sélénium.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE BROME ET AVEC L'IODE.

Le brôme se combine directement avec le sélénium ; cette réaction est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, et donne un produit solide, d'une couleur jaune orangé, que l'eau dissout sans résidu.

On ne connaît pas encore d'iodure de sélénium.

COMBINAISONS DU SELENIUM AVEC LE FLUOR.

Lorsqu'on chauffe du fluorure de plomb dans un courant de vapeur de sélénium, on obtient du séléniure de plomb et du fluorure de sélénium qui se volatilise et se condense sous forme de cristaux. Ce composé se dissout sans altération dans l'acide fluorhydrique concentré. L'eau le décompose en acide fluorhydrique et en acide sélénieux, en sorte qu'il doit être représenté par la formule $SeFl^2$. (M. KNOX.)

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE SOUFRE.

Le sélénium et le soufre peuvent être fondus ensemble en toutes proportions ; on obtient ainsi des mélanges de couleurs variables et d'apparence homogène.

Le *bisulfure de sélénium*, SeS^2, est un corps solide, rouge jaunâtre, fusible au-dessus de 100° ; on peut le distiller sans qu'il s'altère.

Il est facilement décomposé par l'eau régale. Les alcalis caustiques s'emparent du soufre qu'il contient et mettent le sélénium en liberté.

On obtient le bisulfure de sélénium en fondant 1 équivalent de sélénium avec 2 équivalents de soufre ou en précipitant par l'acide sulfhydrique une dissolution d'acide sélénieux. Dans ce cas, il forme une masse cohérente et élastique d'un rouge de feu.

Le *trisulfure de sélénium*, SeS^3, est noir quand il est fondu, transparent et jaune rouge pendant qu'il se refroidit, rouge et opaque après le refroidissement. Il est moins volatil que le soufre et peut être distillé sans altération. Il est obtenu en fondant 1 équivalent de sélénium avec 3 équivalents de soufre.

TELLURE

ÉQUIVALENT : Te = 801,76.

HISTORIQUE.

Le tellure a été découvert en 1782, par Müller de Reichenstein ; seize ans plus tard, Klaproth en fit connaître les principales propriétés et signala sa présence dans plusieurs minéraux.

PROPRIÉTÉS.

Le tellure pourrait être placé à côté des métaux à cause de quelques-unes de ses propriétés physiques, telles que sa densité, son éclat; mais il se rapproche beaucoup du soufre et du sélénium par ses propriétés chimiques ; il peut, comme eux, se combiner avec l'hydrogène et avec l'oxygène pour former un hydracide et de véritables oxacides ; il ne produit pas de bases en s'unissant à l'oxygène. Comme ces deux métalloïdes, il paraît aussi se présenter sous deux états allotropiques.

Le tellure est d'un blanc argentin ; il cristallise facilement et paraît être isomorphe avec l'arsenic et l'antimoine. Sa forme primitive est un rhomboèdre de l'angle de 86°,37'. Il est cassant, facile à réduire en poudre; sa densité est 6,2.

Il est à peu près aussi fusible que l'antimoine, il est volatil au rouge vif et peut être distillé dans une cornue de grès ; on facilite beaucoup cette distillation en la faisant dans un courant d'hydrogène.

Chauffé à l'air, le tellure prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu vif.

Le tellure se dissout dans l'acide sulfurique sans s'oxyder, et communique à cet acide une belle couleur rouge purpurine.

Le tellure pulvérulent, obtenu en réduisant l'acide tellurique par l'acide sulfureux, n'est pas oxydé par l'acide azotique concentré et bouillant. (M. SCHWARZKOPF.)

Chauffé avec une dissolution alcaline, le tellure donne naissance à un tellurure et à un tellurite.

ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION.

Le tellure est très-rare; il a été trouvé d'abord dans quelques mines d'or de la Transylvanie, où il est uni à l'or et à l'argent, et quelquefois au cuivre et au plomb. On l'a rencontré en combinaison avec le bismuth,

à Schemnitz en Hongrie. C'est de ce dernier minerai que l'on extrait le plus facilement le tellure.

Après avoir débarrassé le minerai de sa gangue, on le chauffe au rouge blanc avec un poids égal au sien de carbonate de potasse et de charbon. La masse est reprise par l'eau ; le bismuth et l'excès de charbon restent à l'état insoluble, tandis que le tellure se trouve en dissolution à l'état de tellurure de potassium qui colore la liqueur en rouge vineux ; cette dissolution, abandonnée à l'air, laisse déposer du tellure : on purifie ce corps par des lavages avec une eau acide, et on le débarrasse par la distillation des traces de métaux avec lesquels il peut être mélangé.

A l'exposition universelle de 1855, M. Lœwe, directeur de la Monnaie de Vienne, avait envoyé un bel échantillon de tellure.

Le minerai employé pour l'obtenir est le tellurure plombifère de Offenbeinyn en Transylvanie, qui renferme moyennement sur 100 parties, 3 parties d'or, 5 de tellure, 30 de plomb à l'état de sulfure et une gangue quartzeuse. Ce minerai, réduit à l'état de schlich, est traité par l'acide chlorhydrique étendu qui décompose les carbonates, puis attaqué dans une cuve en plomb par l'acide sulfurique concentré, qui transforme la galène en sulfate de plomb insoluble et dissout le tellure à l'état de sulfate d'acide tellureux. La liqueur devenue limpide par le repos est reçue dans une autre cuve en plomb renfermant de l'eau, additionnée d'acide chlorhydrique qui s'oppose à la séparation de l'acide tellureux. On peut séparer le tellure de cette dissolution au moyen du zinc métallique ; mais alors il est très-impur, parce qu'il se dépose avec tous les métaux précipitables par le zinc et se trouve d'ailleurs mêlé avec ceux que le zinc renferme lui-même. Il vaut mieux opérer cette séparation par le gaz acide sulfureux. Le tellure pulvérulent est fondu ensuite dans un creuset. Pour obtenir le tellure chimiquement pur, il faut distiller au milieu d'un courant d'hydrogène le tellure précipité par l'acide sulfureux ; on le fond ensuite dans un creuset. Le tellure forme ainsi un culot d'un éclat métallique, d'autant plus blanc qu'il est plus pur et présentant à sa surface des ramifications cristallines en feuilles de fougère, semblables à celles qu'offre habituellement l'antimoine. (M. Regnault.)

DOSAGE.

Le tellure est dosé à l'état de liberté par la méthode qui sert au dosage du sélénium.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'OXYGÈNE.

ACIDE TELLUREUX. TeO^2.

Te.....	801,76.....	80,04
O^2.....	200,00.....	19,96
	1001,76	100,00

Les propriétés de l'acide tellureux sont variables, suivant que cet acide est anhydre ou hydraté.

L'acide tellureux anhydre est solide, blanc, cristallin, fusible au rouge naissant en un liquide très-fluide, d'un jaune foncé. Il se volatilise complétement au rouge vif.

Il est très-peu soluble dans l'eau ; sa dissolution ne rougit pas le tournesol. Il est peu soluble dans les acides ; cependant l'acide azotique en dissout une quantité assez considérable quand on traite par cet acide du tellure très-divisé. Cette dissolution est précipitée par l'eau ; elle donne de l'acide anhydre ou de l'acide hydraté suivant qu'on opère à chaud ou à froid.

L'acide tellureux anhydre se dissout avec difficulté dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins. La potasse et la soude le dissolvent aisément.

Le charbon réduit avec facilité l'acide tellureux.

L'acide tellureux hydraté est solide, blanc, d'un aspect terreux, très-léger. Il se dissout dans l'eau et rougit le tournesol. Cette dissolution laisse déposer à chaud de l'acide tellureux anhydre. Une légère dessiccation suffit pour déshydrater l'acide tellureux.

L'acide tellureux hydraté se dissout dans les acides, surtout dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution donne un précipité d'acide tellureux hydraté quand on y ajoute de l'eau. La dissolution dans l'acide azotique est la seule qui abandonne de l'acide anhydre soit spontanément, soit par l'action de la chaleur.

L'acide tellureux hydraté se dissout dans les alcalis et dans les carbonates alcalins.

L'acide sulfhydrique produit dans une dissolution d'acide tellureux un précipité brun de sulfure de tellure. Une dissolution d'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin, produit dans une dissolution d'acide tellureux un précipité noir de tellure d'un aspect métallique. Le zinc réduit l'acide tellureux, le tellure se précipite sous la forme d'une masse noire volumineuse.

PRÉPARATION.

L'acide tellureux anhydre s'obtient en calcinant le tellure au contact de l'air ou bien en traitant ce corps par l'acide azotique ; la dissolution évaporée à chaud laisse déposer des grains cristallins d'acide anhydre.

L'acide hydraté se prépare en décomposant par l'eau le chlorure de tellure, ou en précipitant par l'eau une dissolution récente d'acide tellureux anhydre dans l'acide azotique.

Pour obtenir l'acide hydraté, on peut aussi transformer l'acide anhydre en tellurite de potasse en le fondant avec son poids de carbonate de potasse ; on reprend par l'eau et l'on sature la liqueur par l'acide azotique ; l'acide tellureux se précipite alors à l'état d'hydrate.

ACIDE TELLURIQUE. TeO^3.

Te.....	801,76.....	72,71
O^3.....	300,00.....	27,29
	1101,76	100,00

L'acide tellurique cristallise en gros prismes hexagonaux qui contiennent 3 équivalents d'eau.

Il est très-soluble dans l'eau, mais il s'y dissout avec lenteur. Cette dissolution possède une saveur métallique ; elle rougit faiblement le tournesol. Elle est précipitée par l'alcool.

Lorsqu'on chauffe l'acide tellurique un peu au-dessus de 100°, il perd successivement toute son eau et prend une couleur jaune orangé. L'acide anhydre est insoluble dans l'eau froide, dans l'eau chaude et dans l'acide azotique bouillant. Il se décompose par la chaleur en acide tellureux et en oxygène.

L'acide sulfhydrique décompose au bout de quelque temps et à l'aide de la chaleur l'acide tellurique en dissolution ; il se dépose sur les parois du vase une couche brillante de trisulfure de tellure.

L'acide tellurique forme avec les bases des tellurates, qui, sous l'influence de la chaleur, sont ramenés à l'état de tellurites.

PRÉPARATION.

L'acide tellurique prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de tellurite de potasse qui contient un excès d'alcali. L'acide tellurique est ensuite combiné avec la baryte, et le tellurate de baryte est décomposé par l'acide sulfurique.

DOSAGE.

L'acide tellurique peut être dosé à l'état de tellurate d'argent basique.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE TELLURHYDRIQUE. HTe.

H.....	12,50.....	1,53.....	2 vol.
Te.....	801,76.....	98,47.....	1 vol. ?
	814,26	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

Cet acide est gazeux et présente beaucoup d'analogie avec les acides sulfhydrique et sélénhydrique.

Il est incolore ; son odeur est la même que celle de l'acide sulfhydrique ; sa densité est 5,12. Il rougit le tournesol. Il se dissout dans l'eau ; sa dis-

solution se décompose au contact de l'air, et donne un dépôt de tellure sous la forme d'un précipité brun.

Le chlore décompose l'acide tellurhydrique en produisant de l'acide chlorhydrique et du tellure.

L'acide tellurhydrique est combustible et laisse en brûlant un dépôt de tellure.

Il est formé de 1 volume de vapeur de tellure et de 2 volumes d'hydrogène, condensés en 2 volumes; sa formule est HTe. On l'obtient en décomposant par l'acide chlorhydrique le tellurure de potassium ou le tellurure de fer.

L'action de l'air humide sur les acides sulfhydrique, sélénhydrique, tellurhydrique suffit pour caractériser ces acides et les faire distinguer les uns des autres.

Ces trois acides sont décomposés par l'air humide et donnent : l'acide sulfhydrique, un dépôt *blanc jaunâtre* de soufre; l'acide sélénhydrique, un dépôt *rouge-cinabre* de sélénium; l'acide tellurhydrique, un dépôt *brun* de tellure, d'un aspect métallique.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE CHLORE.

Le protochlorure de tellure TeCl est un corps solide, noir, qui ne paraît pas susceptible de cristalliser; réduit en poudre fine, il est d'un jaune verdâtre. Ce corps est très-fusible; il se volatilise en donnant une vapeur fortement colorée en jaune. Il attire l'humidité de l'air. L'eau le décompose en formant de l'acide tellureux, de l'acide chlorhydrique et un dépôt de tellure :

$$(TeCl)^2 + 2HO = TeO^2 + 2HCl + Te.$$

Le protochlorure de tellure peut être fondu en toutes proportions avec le tellure qui en retient souvent de petites quantités qu'on ne peut lui enlever qu'en le calcinant dans un courant d'hydrogène. On prépare ce composé en distillant un mélange à parties égales de tellure et de bichlorure de tellure.

Le bichlorure de tellure $TeCl^2$ est un corps solide, d'un blanc très-pur; il fond à une température peu élevée et prend une couleur jaune de plus en plus foncée jusqu'à son point d'ébullition. Le bichlorure de tellure attire fortement l'humidité de l'air. Il est décomposé par l'eau. On le prépare en soumettant du tellure légèrement chauffé à l'action du chlore en excès; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. On doit prolonger l'action du chlore jusqu'à ce que le produit soit d'un blanc très-pur après le refroidissement. Le bichlorure de tellure peut être fondu en toutes proportions avec le protochlorure.

Il n'existe pas de chlorure correspondant à l'acide tellurique.

Les chlorures de tellure peuvent se combiner avec les chlorures métalliques. Les bromures et iodures de tellure forment aussi un grand nombre de combinaisons doubles.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE BROME.

Le protobromure de tellure TeBr est solide, noir, très-fusible; il cristallise en aiguilles déliées par sublimation et donne une vapeur violette. Il est décomposé par l'eau. On le prépare en distillant un mélange de tellure et de bibromure de tellure.

Le bibromure de tellure $TeBr^2$ est solide, d'un jaune foncé, très-fusible, susceptible de cristalliser en aiguilles par fusion ou par sublimation. Il paraît se dissoudre sans altération dans une petite quantité d'eau; lorsqu'on évapore dans le vide cette dissolution, on obtient une combinaison particulière de bibromure de tellure et d'eau, qui cristallise en tables rhomboïdales d'un rouge-rubis foncé; ces cristaux attirent l'humidité de l'air et se liquéfient en quelques instants. On prépare le bibromure de tellure en faisant agir le tellure sur un excès de brôme que l'on sépare ensuite par distillation. L'opération doit se faire dans un vase entouré de glace, car le brôme et le tellure se combinent en produisant un grand dégagement de chaleur et de lumière.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'IODE.

Le proto-iodure de tellure TeI est solide, noir, fusible et volatil; il donne des cristaux très-déliés par une sublimation ménagée. Quand on le chauffe brusquement, il se décompose en dégageant de l'iode et en laissant un résidu de tellure qui contient encore de l'iode. Il est préparé en distillant avec précaution un mélange de tellure et d'iode. Ces deux corps peuvent d'ailleurs être fondus ensemble en toutes proportions.

En faisant digérer de l'acide tellureux réduit en poudre fine avec de l'acide iodhydrique, on obtient une dissolution brune qui laisse déposer des cristaux d'un gris noir qui ont été considérés comme un deuto-iodure de tellure TeI^2. Cet iodure peut se dissoudre dans l'acide iodhydrique liquide, et former avec lui un composé qui cristallise en longs prismes à quatre pans.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE FLUOR.

On obtient un fluorure de tellure $TeFl^2$ correspondant à l'acide tellureux en dissolvant cet acide dans l'acide fluorhydrique, évaporant la dissolution et soumettant le résidu à la distillation dans un appareil de pla-

tine. Il se forme ainsi un sublimé blanc qui se liquéfie promptement en attirant l'humidité de l'air et qui se décompose en présence d'un excès d'eau en abandonnant de l'acide tellureux. Ce fluorure peut se combiner avec les fluorures alcalins. (BERZELIUS.)

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE SOUFRE.

On peut obtenir des mélanges d'apparence homogène en fondant le soufre et le tellure en proportions quelconques. Lorsque le soufre est en grand excès, le mélange prend une teinte rouge.

Le *bisulfure de tellure*, TeS^2, correspond à l'acide tellureux; on l'obtient en précipitant une dissolution de cet acide par l'acide sulfhydrique. Ce composé est solide, noir ; il se dissout avec difficulté dans les alcalis caustiques. Quand on le soumet à la distillation, le soufre se volatilise et l'on obtient un résidu de tellure.

Le *trisulfure de tellure*, TeS^3, se prépare en décomposant l'acide sélénique par l'acide sulfhydrique ; il se présente sous forme de paillettes brillantes, d'un brun jaune.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE SÉLÉNIUM.

Le tellure et le sélénium se combinent directement et forment un composé très-fusible volatil, qu'on peut distiller sans qu'il s'altère. Il s'oxyde au contact de l'air, à l'aide de la chaleur, et produit un liquide incolore qui paraît être une combinaison d'acide tellureux et d'acide sélénieux. (BERZELIUS.)

PHOSPHORE

ÉQUIVALENT : Ph = 387,50.

HISTORIQUE.

Le phosphore fut isolé, d'abord par Brandt en 1669, puis par Kunckel. Tous deux retiraient ce corps des phosphates contenus dans l'urine. En 1769, Gahn et Schéele signalèrent l'existence d'une proportion considérable de phosphate de chaux dans les os, et firent connaître un procédé facile pour en retirer le phosphore.

PROPRIÉTÉS.

Le phosphore est un corps solide, incolore, insipide, d'une odeur faiblement alliacée, d'un aspect corné. Il est flexible et assez mou pour être entamé par l'ongle ; 1/600 de soufre suffit pour le rendre cassant.

La densité du phosphore est 1,77.

Ce corps entre en fusion à 44°,2 (M. DESAINS), et en ébullition à 290°. Sa densité de vapeur est égale à 4,355. (M. DUMAS.)

Le phosphore, après avoir été fondu, peut rester liquide à la température ordinaire et même à quelques degrés au-dessous de zéro. L'expérience se fait dans un verre où l'on a fondu du phosphore dans de l'eau chaude; l'eau chaude est enlevée et remplacée plusieurs fois par de l'eau froide. Il n'est pas rare de voir le phosphore rester liquide pendant plusieurs minutes au milieu d'une eau où le thermomètre marque de 12 à 15° ; il se solidifie aussitôt qu'on le touche avec un corps étranger, et le thermomètre accuse une température plus élevée.

Le phosphore pur, exposé à la température de 70° et refroidi subitement, devient noir. On reconnaît que cette modification est due à un changement moléculaire du phosphore, la coloration disparaissant par la fusion. (M. THENARD.)

De tous les corps simples, le phosphore est celui qui présente, sous le rapport de la couleur et de quelques autres propriétés, les modifications les plus nombreuses.

Lorsque ce métalloïde est soumis à la radiation solaire, soit dans le vide, soit dans des gaz qui ne peuvent l'altérer chimiquement, comme l'hydrogène, l'azote, etc.; il se colore rapidement en rouge. Cette coloration est due à une transformation isomérique du phosphore; le phosphore ainsi modifié porte le nom de *phosphore rouge* ou de *phosphore amorphe*. La découverte du phosphore amorphe, que l'on doit à M. Schrœtter, doit être considérée comme une des plus importantes

qui ait été faite dans ces dernières années en chimie minérale. En 1848, ce chimiste a décrit un procédé pour obtenir ce corps facilement, en maintenant le phosphore à la température de 230° à 250° dans une atmosphère qui ne puisse l'altérer chimiquement. L'opération se fait aisément dans une cornue remplie d'azote ou d'acide carbonique, et dont le col porte un tube recourbé qui plonge dans du mercure; une partie du phosphore vient se condenser dans le col de la cornue; le reste se transforme, au bout de plusieurs heures, en une masse d'un rouge cochenille qui est un mélange de phosphore ordinaire et de phosphore rouge; on traite ce mélange par le sulfure de carbone qui dissout le phosphore ordinaire et laisse le phosphore amorphe sous forme d'une poudre rouge.

Voici la disposition de l'appareil à l'aide duquel cette transformation peut être effectuée (*fig.* 309) : *a* est une cornue tubulée en verre ou en

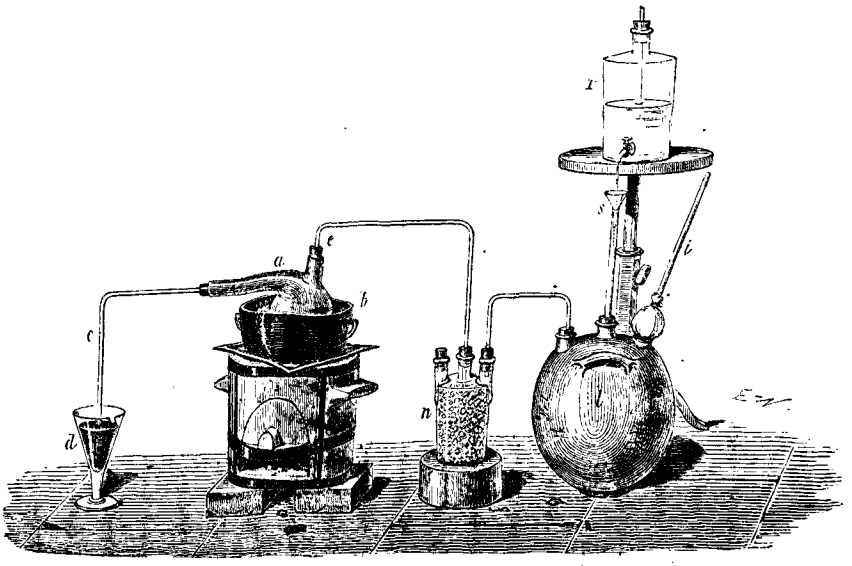


Fig. 309.

grès contenant 250 à 300 grammes de phosphore et placée dans une marmite en fonte *b* remplie d'huile. Le col de la cornue porte un tube en verre *c* qui plonge dans un verre *d* rempli de mercure. L'acide carbonique arrive dans la cornue par la tubulure *e* après s'être desséché dans le flacon *n* renfermant de la pierre ponce humectée d'acide sulfurique. La bombonne en grès *l* contient de la craie délayée dans 4 parties d'eau ; un vase à robinet *r* est plein d'acide sulfurique ; on fait couler cet acide par le tube *s* qui plonge jusqu'au fond de la bombonne ; pour faciliter la réaction de l'acide sur la craie on agite le mélange avec un bâton *i* maintenu par une vessie.

On ne commence à chauffer le bain d'huile que lorsque l'air a été

complétement chassé de l'intérieur de l'appareil par le gaz carbonique. Le dégagement de ce gaz doit être continué pendant tout le temps de l'opération.

Au moyen d'un nouveau fourneau, s'alimentant de lui-même et se maintenant pendant toute la durée de l'opération à la température voulue, MM. Coignet ont tellement perfectionné cette préparation, d'abord irrégulière et incertaine, qu'ils transforment facilement à la fois plusieurs centaines de kilogrammes de phosphore ordinaire en phosphore rouge.

Le phosphore rouge ne devient lumineux qu'à la température de 200°; il se conserve à l'air sans altération. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, l'huile de naphte et le protochlorure de phosphore. L'essence de térébenthine et quelques autres liquides en dissolvent une petite quantité à l'aide de l'ébullition.

La densité du phosphore rouge est 1,964 à + 10°, tandis qu'à la même température la densité du phosphore ordinaire est comprise entre 1,826 et 1,840. Comme la densité du phosphore fondu à 45° est 1,88, le phosphore rouge tombe au fond de ce liquide.

La chaleur spécifique du phosphore rouge est 0,16681; tandis que celle du phosphore ordinaire est 0,1740 entre — 7° et + 10° et 0,1887 entre 10° et + 30°. (M. Regnault.)

Le phosphore amorphe ne fond qu'à 250°; à 260° il repasse à l'état de phosphore ordinaire. Lorsqu'on le maintient pendant plusieurs jours à une température un peu inférieure à 260°, il se change en une masse agrégée, très-dure, d'un brun violacé et qui paraît encore moins altérable que le phosphore rouge.

Le phosphore amorphe possède des affinités beaucoup moins énergiques que celles du phosphore dans son état ordinaire. Ainsi il ne se combine pas avec le soufre en fusion ; le phosphore ordinaire produirait une explosion au contact du soufre fondu.

Le chlore se combine au phosphore rouge à la température ordinaire en produisant de la chaleur, mais sans dégagement de lumière. Il se forme d'abord du protochlorure de phosphore. Ce n'est qu'en chauffant le phosphore rouge dans un courant de chlore qu'on parvient à l'enflammer; la lumière cesse si le phosphore se refroidit. Le phosphore amorphe se dissout plus facilement dans l'eau chlorée que le phosphore incolore. Trituré avec le chlorate de potasse, il réagit à la température ordinaire en produisant une violente détonation et une vive lumière. Le brôme se combine au phosphore amorphe avec dégagement de chaleur et de lumière. A froid l'iode ne réagit pas sur lui ; les deux corps fondus dans un gaz indifférent se combinent en produisant deux composés : un periodure d'un jaune citron et un iodure moins volatil et coloré en rouge écarlate.

La potasse dissout le phosphore amorphe à l'aide de l'ébullition, en dégageant de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. En même temps le phosphore en excès se colore en brun foncé. Ce

phosphore presque noir, fondu avec du phosphore incolore, donne du phosphore noir analogue à celui obtenu par Thenard.

D'après des recherches récentes, le phosphore rouge très-divisé, sans être lumineux dans l'obscurité, s'oxyde cependant à la température ordinaire au contact de l'air, en produisant les mêmes acides que le phosphore normal. (M. Personne.)

Le phosphore perd sa transparence dans l'eau; il devient rapidement jaune et opaque. Lorsqu'on le conserve pendant longtemps dans ce liquide, il se recouvre d'une couche épaisse d'une substance d'un blanc jaunâtre, qui paraît être du phosphore dans un état moléculaire particulier, et quelquefois aussi une combinaison de phosphore et d'eau analogue à l'hydrate de chlore. (Pelouze.)

Le phosphore maintenu en fusion sous l'eau, dans un flacon bouché, à la température de 40°, se recouvre d'une pellicule de phosphore blanc qu'on peut faire éclater et détacher du phosphore liquide en le touchant avec un fil de fer bien décapé. Ce phosphore blanc est mou comme la cire; il fume à l'air et luit dans l'obscurité; il laisse dégager dans le vide toute son eau d'interposition et ne change pas de propriétés. (M. H. Rose.) Il repasse à l'état de phosphore ordinaire par la fusion à 43°. Fondu dans une dissolution alcoolique de potasse contenant 20 pour 100 d'eau, il reprend l'état solide et devient blanc et cassant; quand cette dissolution est remplacée par de l'eau à 0°, on peut le réduire sous l'eau en une poudre cristalline. Mais si l'on substitue à la liqueur alcaline de l'eau à 15°, le phosphore conserve l'état liquide pendant très-longtemps; il se solidifie instantanément quand on le touche avec une tige de fer; si on l'a divisé en globules par l'agitation et qu'on touche un seul de ces globules, tous les autres se solidifient. (M. Bœttger.)

La présence de l'air dans l'eau paraît exercer de l'influence sur la formation du phosphore blanc; du phosphore conservé dans de l'eau privée d'air et renfermé dans un tube scellé à la lampe, ne change point d'aspect, même au bout d'un mois. (M. Cagniard-Latour.)

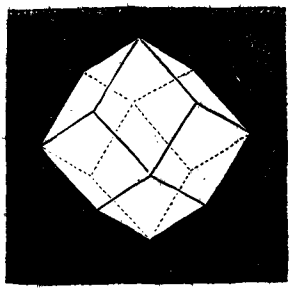


Fig. 310.

Lorsqu'on chauffe du phosphore avec de l'eau à la température de 250° dans un tube fermé aux deux bouts, on obtient de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; l'eau peut donc être décomposée par le phosphore à une température peu élevée. (M. Schrœtter.)

Le phosphore ne cristallise pas par fusion, mais sa dissolution dans une huile essentielle, dans le sulfure de carbone ou dans le sulfure de phosphore, laisse déposer des dodécaèdres rhomboïdaux (*fig.* 310) appartenant au système régulier.

Le meilleur dissolvant du phosphore est le sulfure de carbone, qui en

prend des quantités considérables. Cette dissolution ne doit être maniée qu'avec précaution, car en s'évaporant sur une grande surface elle abandonne du phosphore très-divisé qui s'enflamme spontanément. Ainsi, une feuille de papier imprégnée de cette dissolution prend feu aussitôt que le sulfure de carbone s'est vaporisé. Il se forme souvent un dépôt rouge dans une dissolution de phosphore faite dans le sulfure de carbone, et qu'on laisse exposée à l'action de la lumière.

Le phosphore peut être réduit en poudre en l'introduisant dans un flacon contenant de l'eau chaude, et l'agitant rapidement jusqu'à ce que l'eau se soit refroidie; le phosphore se divise en gouttelettes qui se réduisent en poudre en prenant l'état solide. On réduit très-facilement le phosphore en poudre fine, en le faisant fondre et en l'agitant avec une dissolution d'urée.

La propriété que possède le phosphore d'être lumineux dans l'obscurité lui a fait donner son nom qui est tiré de deux mots grecs, φῶς, lumière, φέρω, je porte. Des figures ou des lettres tracées avec le phosphore sur un tableau que l'on place dans l'obscurité paraissent lumineuses, et sont, comme on dit, phosphorescentes.

On a considéré généralement la phosphorescence du phosphore comme le résultat de la combinaison lente de ce corps avec l'oxygène. Cette opinion a été rejetée par Berzelius, qui a démontré que le phosphore luit dans les gaz azote et hydrogène débarrassés d'oxygène, et même dans le vide barométrique; la phosphorescence continue jusqu'à ce que l'espace où elle se produit soit saturé de vapeur de phosphore.

La phosphorescence est donc, d'après Berzelius, un phénomène lumineux qui accompagne la vaporisation du phosphore, mais qui ne résulte pas de son oxydation. Des expériences plus récentes confirment ces idées de Berzelius. (M. MARCHAND.)

L'eau dans laquelle on a conservé le phosphore luit aussi dans l'obscurité. Lorsqu'on l'agite, elle répand des lueurs de peu de durée.

Plusieurs corps peuvent empêcher le phosphore de luire dans l'obscurité; les corps auxquels on a reconnu cette propriété sont les suivants : chlore, acide sulfureux, acide sulfhydrique, sulfure de carbone, hydrogène bicarboné, alcool, éther, essence de térébenthine, naphte, créosote, eupione. Il est à remarquer que le brôme ne se trouve point dans cette catégorie.

Le phosphore luit beaucoup plus fortement dans l'air raréfié que dans l'air à la pression ordinaire. Il ne commence à luire dans l'oxygène pur qu'à une température supérieure à 20°.

Néanmoins, la cause de la phosphorescence du phosphore est encore contestée; on a fait quelques expériences qui tendraient à prouver que la phosphorescence du phosphore est due, comme on le pensait autrefois, à un phénomène d'oxydation lente, et que le phosphore ne luit pas dans le vide barométrique ou dans les gaz complétement dépouillés d'air atmosphérique. (M. FISCHER.)

Le phosphore est un des corps qui ont le plus d'affinité pour l'oxygène; il suffit d'une faible élévation de température pour le faire brûler au contact de l'air : aussi sa distillation demande-t-elle des soins particuliers.

On ne saurait se servir, pour distiller le phosphore, d'un appareil ordinaire de distillation, qui pourrait se briser au moment de l'inflammation du phosphore, et exposer l'opérateur à des projections de phosphore en combustion.

Cette opération s'exécute sans danger dans une atmosphère d'hydrogène : on maintient un courant de ce gaz dans une petite cornue tubulée B (*fig.* 311), dans laquelle on a placé une vingtaine de grammes de

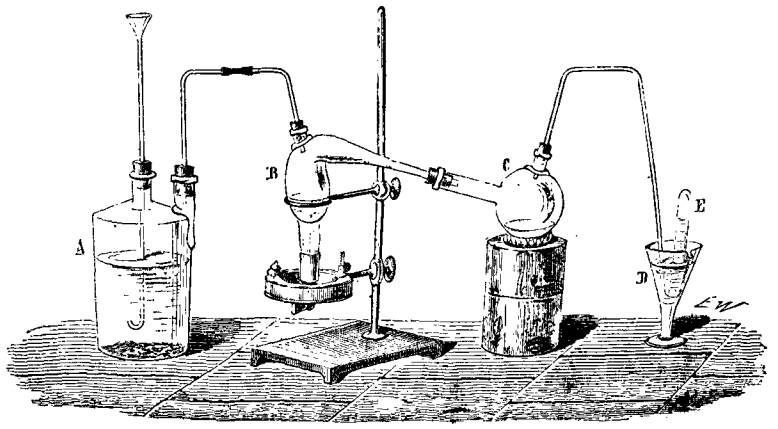


Fig. 311.

phosphore, et qui communique avec un récipient également tubulé C portant un tube recourbé, dont l'extrémité plonge dans un verre D rempli d'eau. Le flacon tubulé A contient du zinc et de l'acide sulfurique. Lorsque l'air de l'appareil a été chassé et remplacé par de l'hydrogène, ce dont il est facile de s'assurer en recueillant dans l'éprouvette E le gaz qui se dégage, on chauffe la cornue avec quelques charbons rouges, et le phosphore distille rapidement.

L'appareil suivant est employé aussi pour distiller de petites quantités de phosphore (*fig.* 312).

BCD représente un tube de verre dont l'extrémité fermée D contient du phosphore, et l'extrémité B, qui est ouverte, plonge de quelques millimètres seulement dans un verre rempli d'eau, afin qu'en cas d'absorption la petite quantité d'eau qui monterait dans le tube ne puisse arriver jusqu'à la partie D, qui, une fois chauffée, se briserait au contact de l'eau froide.

On chauffe le phosphore placé en B au moyen d'une lampe à alcool A : une petite quantité de phosphore se combine avec l'oxygène de l'air con-

tenu dans le tube; bientôt il ne reste plus que de l'azote dans l'appareil. On continue l'action de la chaleur; le phosphore distille alors rapidement et se condense dans la partie C du tube.

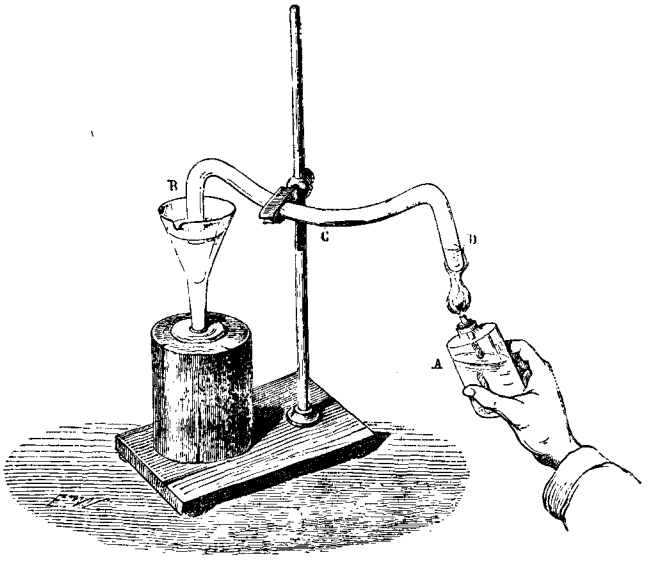


Fig. 312.

Le phosphore se combine à la température ordinaire avec l'oxygène. Un bâton de phosphore abandonné à l'air pendant quelque temps répand des fumées blanches dues à la formation d'un acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide phosphatique.*

La chaleur qui se développe pendant la formation de cet acide est assez considérable pour déterminer au bout de quelque temps l'inflammation du phosphore. Pour conserver le phosphore, il faut donc le préserver du contact de l'air en le recouvrant d'eau.

Le plus léger frottement suffit pour déterminer la combustion du phosphore; aussi faut-il toujours le manier sous l'eau. Les brûlures produites par le phosphore sont dangereuses et d'une cicatrisation fort longue, parce que le phosphore laisse dans la plaie un acide très-corrosif (l'acide phosphorique), qui est le résultat de sa combustion vive. Le phosphore s'enflamme, sous la pression ordinaire, à la température de 75°, et brûle avec une flamme très-brillante.

Le phosphore produit en brûlant dans l'air, et surtout dans l'oxygène pur, une température très-élevée, et une lumière si vive que les yeux ont peine à en supporter l'éclat; il se change alors en acide phosphorique. Cette combustion se fait ordinairement en plongeant dans un ballon de 4 à 5 litres de capacité rempli d'oxygène, un fil de fer attaché à un bouchon et supportant une coupelle dans laquelle on a mis un mor-

ceau de phosphore qu'on enflamme en le touchant avec un fer chaud ou une allumette (*fig.* 313).

Il arrive rarement que le phosphore se convertisse complétement en acide phosphorique, alors même qu'il brûle dans l'oxygène pur et en excès ; il se produit presque toujours une petite quantité d'oxyde rouge de phosphore, qui est préservé de l'action de l'oxygène par une couche d'acide phosphorique qui le recouvre.

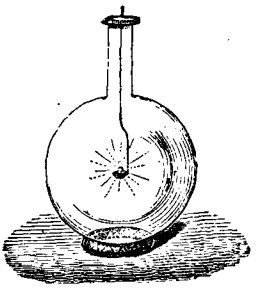


Fig. 313.

Le phosphore, malgré son affinité pour l'oxygène, n'agit pas à la température ordinaire sur ce gaz lorsqu'il est pur et sec. Si l'on place un bâton de phosphore dans une cloche contenant de l'oxygène pur et parfaitement sec, le phosphore se conserve sans agir sur l'oxygène, pourvu que la température ne s'élève pas au-dessus de 27° ; mais si l'on diminue la pression, ou qu'on introduise dans l'oxygène un gaz étranger, la combinaison se détermine bientôt et l'oxygène est absorbé par le phosphore avec rapidité.

Dans l'atmosphère humide, il se forme de l'ozone par l'action du phosphore.

L'acide azotique agit très-faiblement à froid sur le phosphore ; mais sous l'influence de la chaleur il le transforme promptement en acide phosphorique en dégageant des vapeurs rutilantes.

Le phosphore forme trois combinaisons avec l'hydrogène, mais ce gaz n'exerce pas d'action directe sur lui.

Il s'unit directement au chlore, au brôme, à l'iode et au soufre.

Le phosphore est quelquefois altéré par une petite quantité d'arsenic. Ce cas, d'ailleurs assez rare, se présente lorsque l'acide sulfurique employé à l'extraction du phosphore a été fabriqué avec des pyrites arsenicales. La couleur jaune verdâtre que prend le phosphore peu de temps après sa préparation, doit être attribuée à la présence de l'arsenic. Lorsque le phosphore arsénifère a séjourné quelque temps dans l'eau, il se recouvre d'une pellicule brune ; si l'on recueille cette pellicule et qu'on la traite par l'éther, on obtient un résidu insoluble de phosphure d'arsenic. (DUPASQUIER.)

Le phosphore conservé dans une eau qui contient des traces de sels de cuivre en dissolution prend une teinte noirâtre.

PRÉPARATION DU PHOSPHORE DANS LES LABORATOIRES.

Le phosphore est retiré généralement du phosphate de chaux contenu dans les os ; les os sont formés de carbonate de chaux, d'un phosphate de chaux basique, et d'une substance animale qui sert à préparer de la gélatine.

Avant de décrire la fabrication du phosphore dans les usines, nous

dirons comment on peut préparer ce corps dans les laboratoires.

Les os sont d'abord soumis à la calcination au contact de l'air pour détruire la matière animale qu'ils contiennent.

Les os, après la calcination, devenus blancs et très-friables, contiennent environ 87 parties de phosphate de chaux, 10 parties de carbonate de chaux et une petite quantité d'autres sels. Ils sont réduits en une poudre très-fine, dont il faut prendre environ 6 parties qu'on réduit avec de l'eau en une bouillie très-liquide, à laquelle on ajoute peu à peu 4 à 5 parties d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique, à l'aide de l'ébullition, change le carbonate de chaux en sulfate de chaux en dégageant de l'acide carbonique, s'empare en même temps d'une partie de la chaux du sous-phosphate, et le transforme en un phosphate acide de chaux. Ce dernier sel est très-soluble dans l'eau, tandis que le sulfate de chaux (plâtre) est à peine soluble : en traitant donc la masse par l'eau on dissout le phosphate acide de chaux, et le sulfate de chaux se précipite.

Les eaux qui tiennent le phosphate acide de chaux en dissolution sont évaporées dans une capsule de porcelaine ou dans des chaudières de cuivre, quand on opère en grand ; pendant cette évaporation, la plus grande partie du sulfate de chaux tenu en dissolution se dépose ; on enlève ce sel avec soin, et l'on obtient un liquide sirupeux qui est une dissolution de phosphate acide de chaux presque pur.

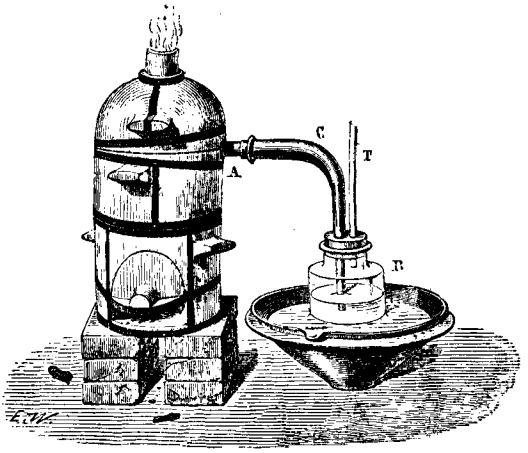


Fig. 314.

Ce liquide est mélangé intimement avec le quart de son poids de charbon de bois en poudre, et desséché jusqu'au rouge naissant dans une bassine de fonte. On n'arrête cette dessiccation que lorsque la masse commence à dégager quelques vapeurs de phosphore.

Il est alors introduit dans une cornue de grès recouverte d'une couche d'un lut argileux très-réfractaire (*fig.* 314).

A est la cornue de grès remplie du mélange jusqu'aux trois quarts de son volume ; elle communique au moyen d'une allonge de cuivre C avec un grand bocal B à moitié rempli d'eau et qui porte un tube T destiné à donner issue aux gaz : la cornue est portée à une température d'un rouge vif, et le phosphore se condense dans le flacon B.

Le phosphore peut encore être préparé dans les laboratoires, en se conformant aux indications suivantes (*fig.* 315).

On évapore presque à sec 50 à 60 grammes de phosphate acide de chaux, en le mêlant avec 25 grammes de charbon de bois tamisé. On dessèche complétement le mélange, et on l'introduit dans une cornue de

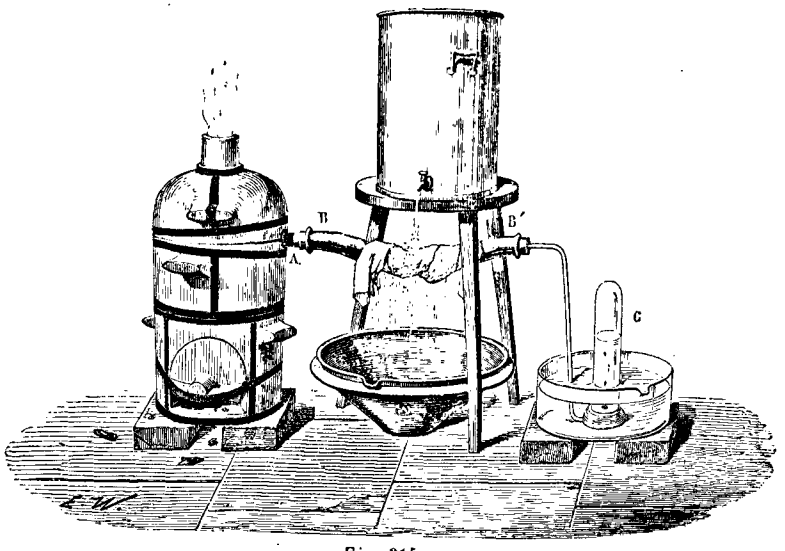


Fig. 315.

grès A, qui est chauffé fortement dans un fourneau à réverbère. Le tube BB', destiné à recueillir le phosphore, doit être continuellement refroidi par un courant d'eau. Le gaz qui vient se rendre dans l'éprouvette C indique la marche de l'opération ; elle est terminée lorsque le dégagement de gaz est tout à fait nul : elle dure en général 2 ou 3 heures.

On trouve dans le tube condensateur 5 à 6 grammes de phosphore brut.

Nous donnerons maintenant la théorie de la préparation du phosphore.

Le phosphate de chaux contenu dans les os a pour formule $(CaO)^3,PhO^5$; traité par l'acide sulfurique, ce sel se transforme en phosphate acide de chaux et en sulfate de chaux presque insoluble dans l'eau :

$$\underbrace{(CaO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate des os.}} + 2(SO^3,HO) = \underbrace{CaO,(HO)^2,PhO^5}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + \underbrace{2(CaO,SO^3)}_{\text{Sulfate de chaux.}}.$$

Le phosphate acide de chaux calciné avec un excès de charbon se change en pyrophosphate de chaux $(CaO)^2,PhO^5$, qui est indécomposable par le charbon, en oxyde de carbone et en phosphore qui se volatilise :

$$\underbrace{2(CaO,PhO^5)}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + C^5 = \underbrace{5CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{(CaO)^2,PhO^5}_{\text{Pyrophosphate de chaux.}} + Ph.$$

Au lieu de décomposer le phosphate acide de chaux par le charbon,

on opère souvent sur l'acide phosphorique, ou tout au moins sur un mélange de cet acide et de phosphate acide de chaux.

Les os calcinés peuvent céder à l'acide sulfurique la totalité de la chaux qu'ils contiennent, quand on les met en contact avec un grand excès de cet acide. On traite donc les os calcinés à blanc par une quantité d'acide sulfurique plus considérable que dans le procédé ordinaire ; on obtient alors de l'acide phosphorique mêlé de phosphate acide de chaux; et c'est ce mélange qu'on décompose par le charbon, comme il a été dit précédemment. L'acide phosphorique étant peu volatil, la plus grande partie de cet acide est décomposée par le charbon : il n'en passe à la distillation qu'une très-faible quantité.

On peut employer aussi la méthode suivante pour préparer le phosphore. On porte à une température très-élevée, dans des cylindres d'argile réfractaire munis de récipients convenables, un mélange intime de noir animal, de sable quarzeux et de charbon en poudre. L'acide phosphorique est déplacé par la silice et réduit ensuite par le charbon : il se forme du silicate de chaux, de l'oxyde de carbone et du phosphore qui distille. (M. Wœhler.)

PRÉPARATION DU PHOSPHORE EN GRAND.

Les os sont calcinés à blanc dans des fours coulants analogues à ceux qui servent pour la fabrication de la chaux. On peut employer, pour la préparation du phosphore, les os d'où l'on a retiré de la gélatine par un traitement dans une chaudière autoclave.

Les os calcinés sont réduits en poudre sous des meules verticales.

On verse dans un cuvier de bois doublé de plomb, 100 litres d'eau bouillante, auxquels on ajoute 80 kilogrammes d'acide sulfurique à 50° et 80 kilogrammes de poudre d'os tamisée. Cette addition doit être faite à quatre reprises différentes à cause de l'effervescence due au dégagement d'acide carbonique. On maintient le mélange à une température suffisamment élevée et on l'agite de temps en temps pendant 24 heures ; on laisse ensuite reposer et l'on soutire le liquide clair. Les dépôts imprégnés de phosphate acide de chaux sont soumis à des lessivages méthodiques ; on évapore les eaux de lavage jusqu'à ce que le sulfate de chaux se dépose; on filtre et l'on continue l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse.

Le phosphate acide de chaux est alors mêlé avec du charbon de bois en poudre et desséché jusqu'au rouge sombre dans une chaudière de fonte. Pendant cette opération la masse est brassée continuellement ; il se dégage beaucoup d'acide sulfureux provenant de l'action du charbon sur l'acide sulfurique en excès ; ce gaz doit être entraîné dans une hotte munie d'un tirage très-actif.

Il faut ensuite introduire le mélange de charbon et de phosphate acide de chaux dans des cornues de grès lutées avec de l'argile réfractaire. Chacune de ces cornues peut contenir 18 à 20 kilogrammes de mélange.

Les cornues C sont placées dans des fours à distiller (*fig.* 316) ; chaque

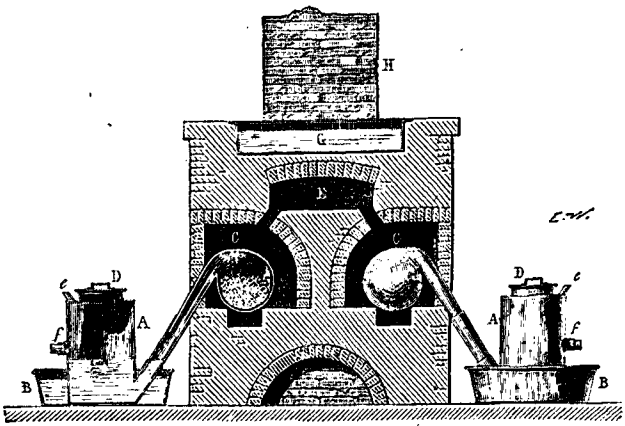


Fig. 316.

four contient 8 à 10 cornues disposées sur deux rangées, dans des niches d'une capacité un peu plus grande que celle des cornues qu'elles doivent recevoir, pour que la flamme puisse circuler librement autour des cornues.

Le feu est allumé à l'une des extrémités du four, et se porte sous la panse des cornues au moyen d'un carneau qui traverse le fourneau dans toute sa longueur. Au sommet de chaque niche est pratiquée une ouverture munie d'un registre qui permet de régler le tirage sous chaque cornue. Les produits de la combustion s'engagent sous la voûte E pour se rendre dans la cheminée H, la chaleur est utilisée pour chauffer le vase G contenant du phosphate acide de chaux à évaporer.

Les cornues C communiquent avec les récipients A par des allonges de cuivre K semblables à celle que nous avons décrite précédemment. Elles sont d'abord chauffées lentement et portées ensuite à une température d'un rouge vif qui doit être soutenue pendant 48 ou 50 heures.

Il est souvent nécessaire de dégager pendant l'opération les allonges métalliques qui sont obstruées par le phosphore qui se condense.

L'opération, conduite avec soin, doit donner environ 90 grammes de phosphore par kilogramme de phosphate. Les cornues ne peuvent servir qu'une fois. Chaque récipient est muni d'une ouverture D fermée par un couvercle, d'un petit tube *e* pour le dégagement des gaz et d'un trop plein *f*. B,B, baquets d'eau froide.

M. Cary-Mantrand a pris un brevet pour un nouveau procédé d'extraction du phosphore, qui consiste à décomposer par un courant de gaz acide chlorhydrique sec, un mélange intime d'os calcinés et de charbon. La fabrication comprend deux opérations : 1° incorporation du charbon au phosphate ; 2° décomposition du mélange par le gaz chlorhydrique.

Les os calcinés sont mis en digestion avec une dissolution concentrée

d'acide chlorhydrique, fournie sans frais par la fabrication même : à cet effet, on utilise les eaux des récipients qui sont précisément chargées de tout le gaz acide chlorhydrique qui a passé sans agir sur le mélange de phosphate et de charbon d'une opération précédente.

La bouillie épaisse et de consistance gélatineuse, que forment les os au contact de l'acide chlorhydrique, est incorporée avec la quantité de charbon nécessaire pour enlever, sous forme d'oxyde de carbone, tout l'oxygène du phosphate. Ce mélange est évaporé à sec et introduit dans les cylindres de décomposition. Ces cylindres sont en grès, vernissés intérieurement, et placés dans le sens horizontal au-dessus de la sole d'un four à réverbère ; ils sont ouverts aux deux extrémités : l'une d'elles reçoit le tube abducteur du gaz chlorhydrique, l'autre porte une allonge courbe, en cuivre, dont le bec plonge à moitié dans un récipient plein d'eau. Lorsque le mélange de phosphate de chaux et de charbon, qui ne doit remplir les cylindres qu'aux trois quarts, est porté au rouge, on fait passer un courant de gaz chlorhydrique. Aussitôt la décomposition s'établit d'après l'équation suivante :

$$(CaO)^3,PhO^5 + 3HCl + 8C = 3CaCl + 8CO + 3H + Ph.$$

Le phosphore passe en entier à la distillation et vient se condenser dans les récipients convenablement refroidis.

L'opération est terminée lorsque, au milieu d'un courant rapide de gaz chlorhydrique, il ne se dégage plus d'oxyde de carbone.

Il ne doit plus rester dans les tubes que du chlorure de calcium mêlé à du charbon employé en excès. Ce chlorure de calcium, débarrassé du charbon dont il est souillé et traité par l'acide sulfurique, régénère de l'acide chlorhydrique pour une opération subséquente.

PURIFICATION DU PHOSPHORE.

Le phosphore obtenu par les méthodes que nous venons d'indiquer n'est pas encore à l'état de pureté, il contient du charbon et d'autres corps qu'il a entraînés en se volatilisant.

Pour le purifier il faut le faire fondre dans l'eau chaude et le mélanger avec du noir d'os en poudre qui le décolore ; on l'enlève ensuite avec une cuiller, et on le plonge rapidement dans de l'eau froide, afin de le faire prendre en pains. Pour le débarrasser du noir qu'il retient, on le met dans une peau de chamois; on en fait un nouet bien solide A (*fig.* 317) que l'on

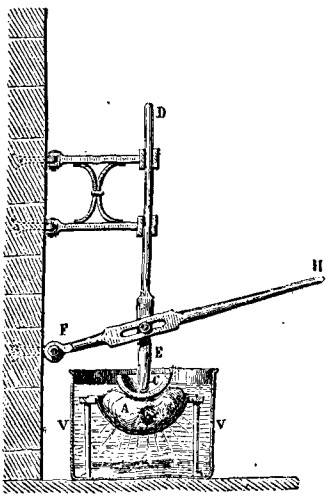


Fig. 317.

plonge dans une terrine d'eau presque bouillante VV. En comprimant ce nouet A à l'aide d'une capsule de bois C sur laquelle on appuie au moyen d'un levier FH, le phosphore fondu, soumis à une pression graduée, passe à travers les pores de la peau et se rassemble au fond du vase.

Un perfectionnement apporté à l'épuration du phosphore consiste à le faire filtrer à chaud sur une couche de noir animal de 13 centimètres d'épaisseur dans un appareil dont la figure 318 représente la disposition. V est un vase cylindrique muni d'un faux fond *ab* percé de trous, et sur lequel est disposé le noir; ce vase est rempli aux deux tiers d'eau chauffée à 60° par le bain-marie BB. Le phosphore, placé dans le vase A, étant complétement recouvert d'eau, filtre au travers du noir, passe sous le faux

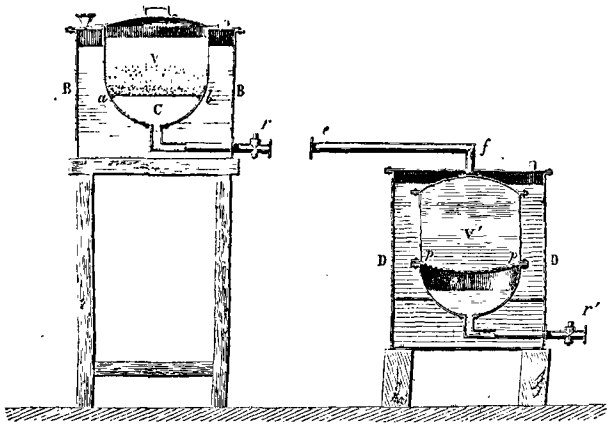


Fig. 318.

fond en C; et s'écoule, par un robinet *r* et un tube *ef*, dans un vase cylindrique V' composé de deux calottes hémisphériques et chauffé dans un bain-marie DD. Ce vase est muni d'un faux fond, percé de trous et recouvert d'une peau de chamois *pp;* lorsqu'il est rempli d'eau, on ouvre le robinet *r'*, le phosphore déplace l'eau et vient se déposer sur la peau de chamois. Le tube *f* est adapté à une pompe qui comprime l'eau placée au-dessus du phosphore et le force ainsi à passer à travers la peau, il s'écoule par le tube *r'* où l'on adapte un récipient plein d'eau.

Le phosphore contient souvent de l'oxyde de phosphore interposé, ce qui le rend rongeâtre et opaque; on peut le rendre incolore en le faisant fondre et en l'agitant avec une dissolution de bichromate de potasse à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique. L'oxyde de phosphore est ainsi transformé en acide phosphorique. (M. Wœhler.)

Quand on emploie pour la préparation du phosphore de l'acide sulfurique qui contient de l'arsenic ou de l'antimoine, ces deux corps se retrouvent dans le phosphore; on en constate la présence en traitant le phosphore par l'acide azotique et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'acide phosphorique ainsi obtenue ; il se

forme un précipité jaune de sulfure d'antimoine ou de sulfure d'arsenic.

Le phosphore est livré au commerce sous la forme de bâtons de quelques millimètres de diamètre. On forme ces bâtons en fondant le phosphore dans l'eau chaude et en plongeant dans le phosphore fondu un tube de verre légèrement conique, dans lequel on fait monter par aspiration le phosphore liquide. Il est indispensable de laisser dans le tube une couche d'eau destinée à recouvrir le phosphore, et à empêcher que le phosphore fondu ne pénètre dans la bouche de l'opérateur; on ferme alors avec le doigt le tube qui est porté dans l'eau froide; on retire ensuite le phosphore du tube à l'aide d'une légère secousse. Ces bâtons à l'usage du commerce sont conservés dans l'eau.

Les bâtons de phosphore peuvent être également moulés en remplissant de phosphore fondu des tubes de verre plongés dans l'eau tiède, que l'on refroidit ensuite avec de l'eau froide.

PRÉPARATION EN GRAND DU PHOSPHORE ROUGE OU PHOSPHORE AMORPHE.

Pour transformer le phosphore ordinaire en phosphore rouge, on le met dans un vase circulaire en fonte C (*fig.* 319), qui plonge dans un se-

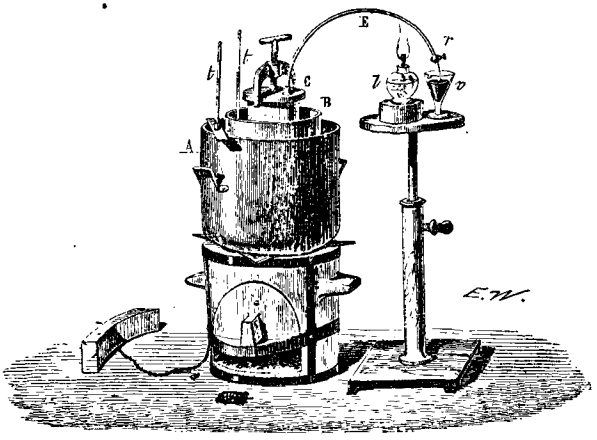


Fig. 319.

cond vase également en fonte B rempli de sable; ce second vase est lui-même plongé dans un troisième A contenant un alliage de parties égales de plomb et d'étain. Un couvercle en fonte est adapté au vase qui contient le phosphore, il est maintenu à l'aide d'une vis de pression qui passe dans le milieu d'un étrier. Ce couvercle porte un pas de vis dans lequel s'engage le bout d'un tube en cuivre E recourbé en siphon et dont l'autre extrémité plonge dans un vase *v* contenant du mercure. Le tube est muni d'un robinet *r* qui sert à empêcher l'entrée du mercure dans le vase à phosphore lorsque l'appareil se refroidit. Une

petite lampe à alcool *l* est destinée à chauffer le tube E pour empêcher la solidification du phosphore qui pourrait se volatiliser pendant l'opération. Des thermomètres *t*, *t* indiquent la température du bain de sable et de l'alliage fusible.

On chauffe d'abord graduellement l'appareil pour faire dégager l'air et la vapeur d'eau ; ensuite on élève la température jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs qui s'enflamment à l'air après avoir traversé le mercure. Une ou deux heures après que ce phénomène s'est produit, on fait monter la température jusqu'à 170°, elle est maintenue à ce point pendant 10 ou 12 jours.

Après le refroidissement de l'appareil, le phosphore est détaché, broyé, et lavé avec du sulfure de carbone, puis avec une solution alcaline.

RECHERCHE DU PHOSPHORE DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

Quand il s'agit de constater la présence du phosphore après un empoisonnement, il est important de pouvoir retrouver avec certitude les

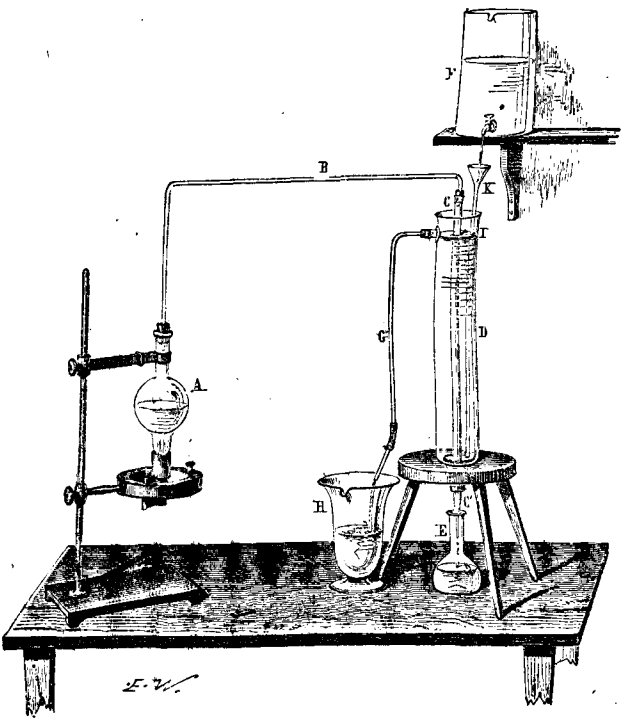


Fig. 320.

traces de ce corps qui se trouvent souvent mélangées à une grande quantité de matière organique.

Il est évident, que dans ce cas, il ne faut pas oxyder le phosphore et

le transformer ainsi en acide phosphorique pour en déduire la présence du phosphore ; puisqu'il se rencontre presque toujours des phosphates dans l'estomac et dans presque toutes les substances organiques, et comme ce n'est que le phosphore libre, mais non l'acide phosphorique (surtout à l'état de phosphate) qui agit comme poison, l'expert doit prouver la présence du phosphore à l'état non oxydé.

Le procédé suivant, indiqué par M. Mitscherlich, peut être employé avec avantage, il est basé sur la propriété caractéristique que possèdent les vapeurs de phosphore d'être lumineuses dans l'obscurité.

La substance que l'on soupçonne empoisonnée est soumise à la distillation, dans un ballon A (*fig.* 320), après y avoir ajouté un peu d'acide sulfurique, et la quantité d'eau nécessaire. On adapte au ballon un long tube à dégagement B, qui est mis en communication avec un tube de verre CC'. Le tube CC' est refroidi avec de l'eau froide contenue dans le manchon D. Il traverse le fond de ce manchon auquel il est fixé au moyen d'un bouchon, et il pénètre dans le vase E. Le vase F est destiné à verser de l'eau froide dans le tube à entonnoir K dont l'extrémité inférieure s'ouvre au fond du cylindre D. L'eau qui a servi à refroidir l'appareil et à condenser les vapeurs qui passent dans le tube C, sort du cylindre D par le tube G et tombe dans le vase H.

En I, à l'endroit où les vapeurs d'eau passent dans la partie froide du tube C, on observe continuellement dans l'obscurité une phosphorescence très-nette. Lorsqu'on soumet à la distillation 150 grammes d'une matière qui contient seulement 1/1000 pour 100 de phosphore, ce qui revient seulement à 1/100000 de la masse totale, on peut réduire la liqueur aux $\frac{2}{3}$ sans que la phosphorescence cesse de se produire ; ce phénomène dure plus d'une demi-heure. Si l'on interrompt la distillation et qu'on laisse les matières en contact dans le ballon pendant plusieurs semaines, on pourra observer la phosphorescence aussi complétement qu'auparavant, quand on recommencera la distillation.

Lorsque la liqueur contient des substances qui empêchent la phosphorescence du phosphore, comme l'éther, l'alcool, ou l'essence de térébenthine, elle ne se produit pas tant que ces substances n'ont pas distillé. Mais comme l'éther et l'alcool passent très-rapidement à la distillation, la phosphorescence apparaît bientôt, tandis qu'une addition de térébenthine l'empêche d'une manière continue. Au reste, dans les analyses médico-légales, ce mélange ne se présente pas. Quand, avant la distillation, on a ajouté de l'acide sulfurique à la liqueur, l'ammoniaque ne peut plus détruire la phosphorescence.

Au fond du flacon E dans lequel s'écoule la partie distillée, on retrouve de petits grains de phosphore qu'il est facile de reconnaître.

Si la matière essayée contient de plus grandes quantités de phosphore, il se forme pendant la distillation, de l'acide phosphoreux en quantité assez notable pour être reconnu à l'aide des dissolutions de bichlorure de mercure et d'azotate d'argent, et pour être transformé en acide phos-

phorique par l'acide azotique. Ces réactions ne peuvent pas être regardées comme une preuve d'intoxication s'il n'y a pas en même temps du phosphore libre.

Pour recueillir le phosphore divisé dans une grande quantité de matière organique, afin d'en déterminer approximativement la quantité, on se sert avec succès du soufre en opérant de la manière suivante : la substance à analyser, préalablement additionnée d'acide sulfurique dilué, est introduite dans une cornue tubulée ; on y projette quelques morceaux de soufre et on maintient en ébullition pendant une demi-heure. La portion qui a passé à la distillation contient quelquefois, par suite de l'oxydation des vapeurs de phosphore, un peu d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique dont il est facile de déterminer la quantité en mêlant la portionqui a distill é avec de l'acide azotique, évaporant le tout et précipitant l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La cornue étant refroidie, les morceaux de soufre sont retirés et lavés; ils contiennent toute la proportion du phosphore libre que renfermait la substance organique à analyser. Si le phosphore est en excès, sa combinaison avec le soufre est liquide à la température ordinaire, même après le refroidissement complet. Quand, au contraire, la proportion de soufre domine, la combinaison est solide et cristalline après le refroidissement; lorsque le soufre ne contient que 2 p. 100 de phosphore, il répand des fumées à l'air, même après la dessiccation, et se colore en noir quand on l'humecte avec une dissolution d'azotate d'argent. Cette réaction peut même avoir lieu lorsque le soufre ne contient que 1 p. 100 de phosphore. (M. Lipowitz.)

Le phosphore se dose ordinairement à l'état d'acide phosphorique. (Voyez *Dosage de l'acide phosphorique.*)

USAGES DU PHOSPHORE.

La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension dans ces dernières années, et son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourd'hui que de 7 ou 8 francs le kilogramme; le phosphore rouge coûte 20 francs le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes chimiques, et dans les laboratoires de chimie pour faire des analyses d'air et préparer les phosphures, l'acide phosphorique, etc.

Le phosphore mélangé à de la farine ou à de la graisse sert à préparer des pâtes pour empoisonner les rats.

La fabrication des allumettes emploie environ 36000 kilogrammes de phosphore par an ; l'exportation en enlève 24000 ; de sorte que la production annuelle du phosphore en France est de 60000 kilogrammes, dont la valeur s'élève à environ 500000 francs.

FABRICATION DES ALLUMETTES.

La fabrication des allumettes chimiques a acquis aujourd'hui une grande importance, surtout en Allemagne où la production annuelle s'élève à plus de 250 milliards d'allumettes, tandis qu'en France elle monte à peine à 5 milliards.

La fabrication des allumettes chimiques s'exécute, en général, dans des établissements très-considérables ; l'Allemagne possède des usines qui occupent jusqu'à 2500 ouvriers ; néanmoins, dans plusieurs pays, il existe beaucoup de petites fabriques où le travail se fait à l'aide d'une seule famille. Le travail se compose de plusieurs opérations bien distinctes qui sont les suivantes :

1° Le débitage du bois en petites baguettes, qui sont ensuite découpées en *tiges ;*

2° La mise en presse des tiges d'allumettes ;

3° Le *soufrage* des tiges ou le trempage des tiges dans un corps gras remplaçant le soufre ;

4° La préparation de la pâte phosphorée ;

5° Le *chimicage* ou trempage du bout soufré dans la pâte phosphorée ;

6° La dessiccation des allumettes ;

7° Le démontage des presses ;

8° La mise en paquets et en boîtes.

Débitage du bois. — Trois moyens sont employés pour débiter le bois. Dans la plupart des petites fabriques, où une seule famille exécute tout le travail, le bois est fendu au couteau. Le bois qui sert à la confection de ces allumettes est le *sapin du Nord.* Pour transformer ce bois en tiges, on le coupe préalablement en petits blocs de 6 à 7 centimètres de hauteur ; ces blocs sont ensuite fendus en feuilles, au moyen d'un couteau et d'un marteau. Les feuilles, réunies en paquets de 13 centimètres d'épaisseur et convenablement maintenues, sont fendues de la même manière et en petites tiges. Quel que soit le bois employé, ce procédé fournit toujours des tiges *pelucheuses*, inégales, plus ou moins tordues et s'arrangeant mal en paquets ou en boîtes.

En Autriche, on se sert exclusivement d'un outil d'une simplicité extrême. Cet outil n'est autre chose que le rabot ordinaire, muni d'un fer particulier recourbé à la partie inférieure. On ménage dans cette partie trois, quatre ou cinq trous cylindriques qu'on perce à l'aide d'un foret à archet ; le fer le plus convenable paraît être celui à trois trous. Ces ouvertures deviennent, par le travail de la lime, les emporte-pièces qui doivent pénétrer dans le bois et le débiter en petites baguettes cylindriques. On fait varier ces trous avec l'espèce de tiges qu'on veut obtenir. Le bois employé est le *pin du Sud,* qui est sans nœuds et offre un grand nombre de parties qu'on peut fendre en fragments droits, et qui peuvent être très-facilement débitées. Ce bois est scié en grosses bûches de 70 à 85

centimètres de longueur. La pièce de bois, fixée sur un établi, est d'abord égalisée et planée avec un rabot ordinaire; l'ouvrier tire de cette pièce ainsi préparée trois baguettes de la longueur de la bûche à chaque coup qu'il donne avec le fer à emporte-pièces cylindriques. Les petites baguettes obtenues sont assemblées en bottes pour être coupées; elles sont liées avec des ficelles convenablement espacées, dont chacune se trouve, après le découpage, au centre du paquet du bois d'allumettes; les bottes sont découpées avec un couteau dont la lame a l'extrémité mobile autour d'un axe; on produit ainsi des tiges d'allumettes qui ont de 5 à 7 centimètres de longueur. Un ouvrier assidu peut produire facilement à l'aide du bois brut 400000 à 450000 tiges d'allumettes dans sa journée. Le débitage du bois se fait en dehors des usines, dans les forêts mêmes. En France, le bois le plus employé est le *tremble*, qui est léger et facile à fendre. On utilise également le *bouleau*, qui est plus lourd et donne de meilleurs produits, mais d'un prix de revient supérieur à ceux du tremble. Avant de couper le bois on le dessèche au four, on le scie ensuite en cylindres qui sont débités en tiges carrées ou rondes.

Mise en presse. — Pour que le bout de chaque tige d'allumette puisse recevoir d'abord le soufre, puis la pâte phosphorée, il est indispensable de les tenir isolées les unes des autres; on arrive à ce résultat par la mise en presse. A cet effet, une ouvrière prend dans sa main un certain nombre d'allumettes, et les étend rapidement sur une planche à crans, disposée de telle sorte : que chaque cran, creusé un peu en biais, retient une allumette; elle prend aussitôt de son autre main une planchette semblable, et elle en recouvre la première, puis elle étend de nouveau ses allumettes ; chaque planchette présente à son revers deux bandelettes de flanelle collées dans le sens de sa longueur, et destinées à maintenir les allumettes qu'elle recouvre; ces planchettes, ainsi garnies, se superposent et se fixent les unes sur les autres, en remplissant l'espace laissé entre deux baguettes rondes et verticales, taraudées à leur sommet que recouvrent les planchettes par les deux trous qu'on a ménagés à leurs extrémités. Lorsque ce châssis est rempli par vingt ou vingt-cinq planchettes superposées, on les fixe toutes au moyen d'une dernière planchette, pleine qui est assujettie par des vis. C'est là le procédé autrichien, qui est exécuté de la même manière dans presque toutes les usines. En France, quelques industriels opèrent la mise en presse à l'aide d'une machine.

Trempage au soufre. — Les tiges étant mises en presse, on procède à l'opération du soufrage. Cette opération s'exécute en plongeant l'extrémité des tiges jusqu'à 1 centimètre environ dans du soufre maintenu en fusion sur une plaque de fonte à bords recourbés. On opère sur 700 à 800 tiges à la fois.

Lorsqu'on remplace le soufre par un corps gras ou par une matière résineuse, avant de tremper le bout de la tige dans le corps gras fortement chauffé, on le roussit préalablement, ou même on le charbonne

légèrement en l'appuyant un moment sur une plaque de fonte faiblement rougie. La légère carbonisation qui s'opère au bout de l'allumette rend celle-ci plus combustible lors de la déflagration et de l'inflammation de la pâte dont on l'entoure.

Préparation de la pâte phosphorée. — Voici la composition des pâtes les plus employées en Allemagne et en France :

Phosphore	9
Azotate de potasse	14
Peroxyde de manganèse	16
Gomme	16

(M. Boettger.)

	Pâte à la colle.		Pâte à la gomme.
Phosphore	2,5		2,5
Colle forte	2,0	Gomme	2,5
Eau	4,5		3,0
Sable fin	2,0		2,0
Ocre rouge	0,5		0,5
Vermillon	0,1		0,1

Pâte pour les allumettes sans soufre.

Phosphore	3,0
Gomme adragante	0,5
Eau	3,0
Sable	2,0
Peroxyde de plomb	2,0

ou bien on remplace le peroxyde de plomb par 2 de minium et 0,5 d'acide azotique concentré.

Quelles que soient les proportions de substances employées, il faut suivre les indications suivantes pour opérer le mélange.

La colle ou la gomme est placée dans un vase en cuivre B (*fig.* 321) avec la quantité d'eau suffisante; pour faciliter la dissolution on chauffe le bain-marie AA dans lequel le vase B est placé. Lorsque la dissolution est fluide à la température de 100°, on retire le vase et on le pose dans l'ouverture d'un établi, dans lequel il est solidement maintenu; alors on y jette peu à peu le phosphore qui fond aussitôt et doit rester toujours recouvert par le liquide. A mesure que la masse se refroidit, il est nécessaire de l'agiter vivement avec une spatule en bois, afin d'obtenir une émulsion de phos-

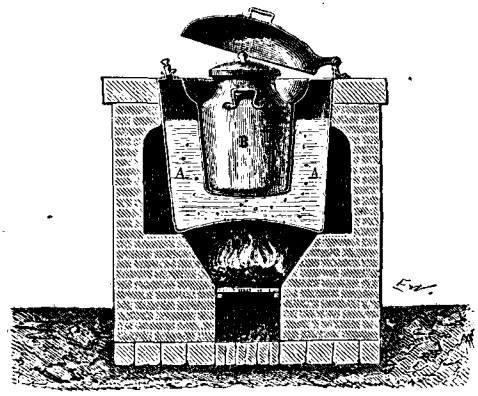


Fig. 321.

phore ; ensuite on incorpore le sable fin et la matière colorante en replaçant le vase dans le bain-marie dont la température doit être maintenue à 36°.

Chimicage. — Le bout des tiges étant soufré, on procède au chimicage, qui consiste uniquement à tremper l'allumette dans la pâte inflammable qui se trouve étalée à l'aide d'une règle sur une table de pierre, ou de fonte de fer, ou bien dans une auge à fond plat en cuivre, de forme carrée, et placée sur une table de pierre.

Le chimicage se fait à chaud ou à froid. On l'exécute à chaud lorsqu'on emploie la colle forte, et à froid quand on se sert de gomme ou de dextrine.

Dessiccation des allumettes. — La dessiccation du mastic adhérent au bout des allumettes se fait dans un séchoir à air chaud. Dans les fabriques bien montées, les séchoirs sont chauffés à l'aide de la vapeur d'eau qui circule dans les tuyaux, ou bien par circulation d'eau chaude.

L'emploi de tuyaux de poêles, chauffant toujours très-inégalement les ateliers, devrait être interdit ; le courant d'air très-chaud, qui se produit ainsi dans certains endroits, a souvent occasionné des incendies. La dessiccation est complète au bout de 24 heures ; les presses avec les allumettes desséchées, sont alors retirées du séchoir et dégarnies ; puis les allumettes sont réunies en bottes ou bien placées dans des boîtes.

Depuis quelques années on remplace les allumettes au phosphore blanc par de nouvelles allumettes composées : 1° d'une pâte de chlorate de potasse, de sulfure d'antimoine et d'une matière glutineuse, appliquée à l'extrémité de la partie soufrée de l'allumette ; 2° d'un frottoir ou *grattin* enduit d'une couche mince de matière glutineuse et de phosphore rouge rendue rugueuse par de la poudre de verre.

Composition des allumettes au phosphore amorphe.

PATE DES ALLUMETTES.		PATE DU GRATTIN.	
Chromate de potasse.....	6	Phosphore amorphe.....	10
Sulfure d'antimoine.....	3	Peroxyde de manganèse.....	8
Colle forte.....	1	Verre pilé.....	10
		Colle.....	6

Un léger frottement de l'amorce de l'allumette contre le frottoir suffit pour mettre celle-ci en ignition.

M. Canouil a introduit dans le commerce des allumettes enduites d'une pâte ne contenant ni phosphore blanc, ni phosphore rouge. Elle est composée de chlorate de potasse, de sulfure d'antimoine ou de minium, et d'une matière mucilagineuse. Cette pâte sert également à recouvrir un grattin sur lequel il est nécessaire de frotter l'allumette, pour enflammer celle-ci.

Pâte des allumettes sans phosphore.

Chlorate de potasse	90
Bichromate de potasse	45
Acide plombique	25
Minium	20
Oxysulfure d'antimoine	20
Sulfure d'antimoine	15
Cyanoferrure de potassium	5
Gomme arabique	15
Eau	55

MM. Vaudaux, Paignon et Meyer ont modifié la composition de cette pâte de la manière suivante :

Chlorate de potasse	26
Acide plombique ou peroxyde de manganèse	25
Bichromate de potasse	20
Cyanure de plomb	20
Oxysulfure d'antimoine	20
Verre	4
Gomme	5
Eau	20

La pâte qui sert à recouvrir le grattin est composée de sulfure d'antimoine et de colle. On peut également enflammer ces allumettes par un frottement très-rapide sur du verre.

M. Bombes fabrique, sous le nom d'allumettes *androgynes*, des allumettes dont une extrémité est trempée dans un mélange composé de : chlorate de potasse 2, charbon 1, terre d'ombre 1 ; l'autre extrémité est trempée dans une pâte de phosphore amorphe et de colle. Pour obtenir du feu il faut casser l'allumette et frotter les deux extrémités l'une contre l'autre.

La fabrication des allumettes au phosphore consomme annuellement 200000 kil. de phosphate de chaux, et par conséquent plus de 350000 kil. d'os calcinés, d'où il résulte que la suppression des allumettes au phosphore rendrait à l'agriculture 470000 kil. d'os qui pourraient fumer annuellement 723 hectares. (M. GAULTIER DE CLAUBRY.)

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le phosphore produit, en s'unissant à l'oxygène, les composés suivants :

Acide phosphorique	PhO^5 ;
Acide phosphoreux	PhO^3 ;
Acide hypophosphoreux	PhO ;
Acide phosphatique	$Ph^3O^{13} = PhO^3, 2PhO^5$;
Oxyde de phosphore	Ph^2O.

ACIDE PHOSPHORIQUE. PhO^5.

Ph.....	387,50.....	43,66
O^5.....	500,00.....	56,34
	887,50	100,00

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE.

L'acide phosphorique anhydre est solide, blanc; il se présente ordinairement sous forme de flocons très-légers et déliquescents. Il se volatilise à une température blanche sans éprouver de décomposition; comme son point de volatilisation est très-élevé, il peut, sous l'influence de la chaleur, déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons. Il est décomposé par le charbon au rouge vif; il se forme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et du phosphore.

L'acide phosphorique est extrêmement avide d'eau; il s'hydrate, au contact de ce liquide, en faisant entendre un bruit comparable à celui d'un fer rouge qu'on y plongerait. Chauffé avec l'acide sulfurique ordinaire, il le déshydrate et produit de l'acide sulfurique anhydre.

Cette grande affinité pour l'eau fait souvent employer l'acide phosphorique pour dessécher les gaz; cet acide sert aussi, dans les recherches de chimie, à déshydrater certaines substances organiques, et à déterminer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène qu'elles contiennent pour former de l'eau dont l'acide phosphorique s'empare.

PRÉPARATION.

L'acide phosphorique anhydre est obtenu en faisant brûler du phosphore dans l'air privé d'humidité. On introduit un morceau de phosphore enflammé sous une cloche contenant de l'air desséché au moyen de fragments de chaux qu'on y a laissés séjourner. L'expérience doit être faite sur une cuve à mercure (*fig.* 322). Ce liquide monte dans la cloche, à mesure que la combustion continue et remplace l'oxygène qui est absorbé par le phosphore. On voit se déposer, sur les parois de la

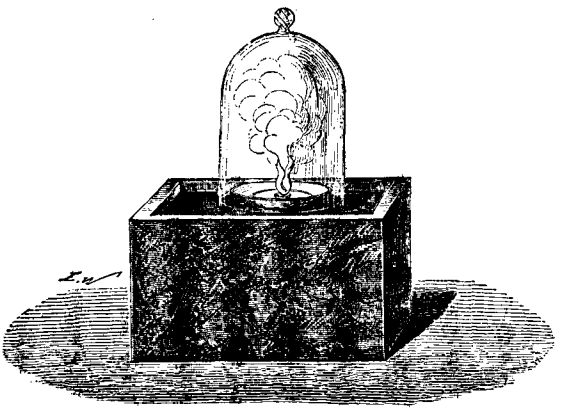


Fig. 322.

cloche, des flocons lanugineux d'acide phosphorique anhydre. La quantité d'acide phosphorique qui se produit dans l'expérience précédente, dépend de la capacité de la cloche, et, par conséquent, de la quantité d'oxygène qui s'y trouve ; lorsque ce gaz est absorbé, le phosphore s'éteint.

M. Delalande a cherché à rendre cette opération continue, en faisant brûler du phosphore dans un courant d'air sec à l'aide de l'appareil suivant, qui est généralement employé dans les laboratoires (*fig.* 323) : il

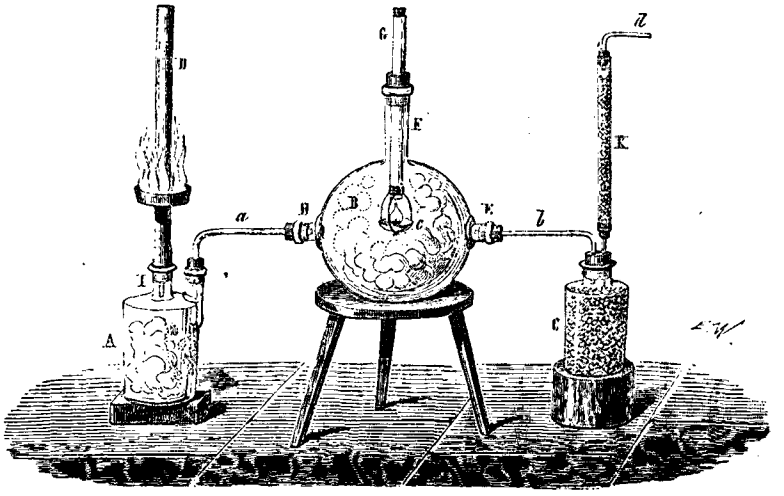


Fig. 323.

consiste en un ballon B à trois tubulures. La tubulure E communique au moyen du tube *b* avec un tube K et un flacon C contenant du chlorure de calcium destiné à dessécher l'air qui entre par le tube aspirateur *d*. La tubulure F porte un large tube de verre G, à l'extrémité duquel se trouve suspendue une capsule *c* où l'on fait brûler le phosphore. La tubulure H communique, à l'aide du tube recourbé *a*, avec un flacon A portant, à l'une de ses tubulures I, un tube de cuivre D, qui peut être chauffé avec de l'esprit-de-vin ou du charbon, et qui détermine un courant d'air dans l'appareil.

Il faut commencer par introduire du phosphore dans la capsule *c* au moyen du tube de verre G; le phosphore est enflammé avec une tige de fer rouge; la circulation de l'air s'établit dans l'appareil, et bientôt le ballon se remplit de flocons d'acide phosphorique anhydre.

On jette de temps en temps de petits morceaux de phosphore par le tube G, en ayant soin de fermer l'ouverture de ce tube par un bouchon dès que le phosphore est introduit, afin d'éviter l'accès de l'air humide dans l'intérieur du ballon.

Dans cet appareil le tirage est toujours insuffisant, il est nécessaire de

temps en temps de déterminer un courant d'air plus rapide en faisant communiquer le tube aspirateur avec le bec d'un soufflet.

ACTION DE L'EAU ET DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Les phénomènes qui résultent de l'action de l'eau sur l'acide phosphorique se rattachent à la découverte de l'isomérie, et constituent un des points les plus intéressants des théories chimiques.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique ordinaire n'a pas la propriété de précipiter l'albumine, mais que l'acide phosphorique, après avoir été calciné, forme dans l'albumine des flocons blancs et abondants et la coagule avec la même facilité que l'acide azotique. On avait reconnu, en outre, qu'une dissolution d'acide phosphorique calciné, abandonnée à elle-même, perd la propriété de précipiter l'albumine, et peut reprendre cette propriété après une nouvelle calcination.

Clarke, chimiste anglais, avait observé que le phosphate de soude ordinaire, qui forme un précipité jaune dans les sels d'argent, précipite ces sels en blanc après avoir été calciné au rouge. Ce chimiste, croyant que les précipités jaune et blanc, formés dans les sels d'argent par les phosphates, avaient la même composition, introduisit dans la science l'idée de l'*isomérie*, d'après laquelle deux corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, peuvent néanmoins offrir des propriétés différentes.

L'idée d'isomérie s'appuyait du reste sur des expériences très-précises faites antérieurement par M. Chevreul, et qui démontrent que l'albumine coagulée par la chaleur et l'albumine évaporée dans le vide ont la même composition, tout en présentant des propriétés différentes.

Cependant les analyses de Clarke, qui avaient fait naître l'idée de l'isomérie, étaient inexactes. M. Graham démontra, par des expériences rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude n'ont pas la même composition avant et après la calcination, et que la différence de leur action sur l'albumine ou sur les sels d'argent s'explique naturellement, puisque leur composition n'est pas la même.

M. Graham fit paraître alors, sur les hydrates que forme l'acide phosphorique, un travail remarquable, dont nous allons présenter les principaux résultats.

Il existe trois combinaisons de l'eau avec l'acide phosphorique :

$$PhO^5,HO\,;\ -\ PhO^5,2HO\,;\ -\ PhO^5,3HO.$$

Ces trois hydrates sont caractérisés surtout par des capacités de saturation différentes, et représentées pour chacun par le nombre d'équivalents d'eau qu'il renferme ; ils produisent avec les bases les séries salines suivantes :

$$MO,PhO^5\,;\ -\ (MO)^2,PhO^5\,;\ -\ (MO)^3,PhO^5.$$

Le premier hydrate a été nommé *acide métaphosphorique;* le second, *acide pyrophosphorique*, et le troisième, *acide phosphorique.*

Ces acides ont une grande tendance à prendre autant d'équivalents de bases qu'ils contiennent d'équivalents d'eau; toutefois ces bases peuvent être remplacées en partie par de l'eau, qui paraît remplir dans ce cas le même rôle qu'un oxyde métallique. Ainsi les phosphates et les pyrophosphates sont représentés par les formules suivantes, M indiquant d'une manière générale 1 équivalent de métal.

Phosphates.. $\begin{cases} (MO)^3,PhO^5. \\ (MO)^2,HO,PhO^5. \\ MO,(HO)^2,PHO^5. \end{cases}$ | Pyrophosphates. $\begin{cases} MO,HO,PhO^5. \\ (MO)^2,PhO^5. \end{cases}$

Les considérations précédentes ont été développées par M. Liebig, et étendues par cet illustre chimiste à un grand nombre d'acides organiques.

Pendant longtemps, les sels qu'on appelait *sels neutres* étaient regardés comme formés de 1 équivalent d'acide et 1 équivalent de base. Cette règle n'est plus applicable à tous les sels, puisqu'un phosphate neutre contient 3 équivalents de base, et un pyrophosphate 2 équivalents. Il devient nécessaire de séparer les acides en *acides monobasiques, bibasiques* ou *tribasiques*, suivant qu'ils s'unissent à 1, 2 ou 3 équivalents de base pour former des sels neutres.

D'après ces définitions, l'acide métaphosphorique est un acide monobasique, l'acide pyrophosphorique est bibasique, et l'acide phosphorique tribasique.

On peut expliquer, d'après ce qui précède, les modifications que l'acide phosphorique et les phosphates éprouvent par l'action de la chaleur.

En effet, l'acide phosphorique, qui ne précipite pas l'albumine, a pour composition $PhO^5,3HO$; lorsqu'on le calcine, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en PhO^5,HO (acide métaphosphorique), qui est un nouvel acide ayant la propriété de précipiter l'albumine. Ce dernier acide se changeant par l'action prolongée de l'eau en acide phosphorique $PhO^5,3HO$, on conçoit qu'il cesse, au bout d'un certain temps, de coaguler l'albumine.

On comprend aussi les changements que subit le phosphate de soude lorsqu'on le calcine : en effet, le phosphate de soude, qui précipite l'azotate d'argent en jaune, a pour formule, quand il a été desséché, $(NaO)^2,HO,PhO^5$: dans ce sel, l'équivalent d'eau HO peut être assimilé à un troisième équivalent de base NaO. Sa réaction sur l'azotate d'argent est exprimée par l'équation suivante :

$$(NaO)^2,HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5) + AzO^5,HO.$$

On voit que, dans ce cas, 1 équivalent d'acide azotique se trouve mis en liberté; aussi la liqueur, qui était d'abord alcaline, devient acide après la précipitation.

Lorsqu'on calcine le phosphate de soude, on lui fait perdre 1 équiva-

lent d'eau, et on le transforme en pyrophosphate de soude $(NaO)^2,PhO^5$. L'acide pyrophosphorique étant un acide différent de l'acide phosphorique, qui ne prend que 2 équivalents de base pour former des sels neutres, on conçoit qu'un pyrophosphate puisse produire un précipité blanc dans l'azotate d'argent, tandis que ce dernier sel est précipité en jaune par un phosphate.

Dans la réaction du pyrophosphate de soude sur l'azotate d'argent, la liqueur reste neutre :

$$(NaO)^2,PhO^5 + 2(AgO,AzO^5) = (AgO)^2,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5).$$

On voit donc, en résumé, que les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide phosphorique et aux phosphates sont dues à un changement réel dans l'état d'hydratation de ces corps.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE. PhO^5,HO.

L'expérience a démontré l'existence de cinq modifications isomériques de l'acide métaphosphorique, auxquelles on a donné les noms suivants :

Acide monométaphosphorique.....	PhO^5,HO;
Acide dimétaphosphorique.....	$2PhO^5,2HO$;
Acide trimétaphosphorique.....	$3PhO^5,3HO$;
Acide tétramétaphosphorique.....	$4PhO^5,4HO$;
Acide hexamétaphosphorique.....	$6PhO^5,6HO$.

Toutes ces variétés possèdent la même capacité de saturation; elles précipitent la dissolution d'albumine, ce qui les distingue des acides phosphorique et pyrophosphorique. Les différents métaphosphates ne précipitent l'albumine qu'en présence de l'acide acétique.

L'*acide monométaphosphorique* prend naissance lorsqu'on chauffe à 250° le dimétaphosphate d'ammoniaque, ou quand on calcine un mélange à équivalents égaux d'acide phosphorique et de potasse. On peut remplacer la potasse par le chlorate de potasse. Il se forme ainsi du monométaphosphate de potasse. Les sels de baryte, de strontiane et de chaux se préparent en dissolvant les carbonates de ces bases dans un excès d'acide phosphorique; les sels d'alumine et de chrôme s'obtiennent en dissolvant l'alumine et le sesqui-oxyde de chrôme dans l'acide phosphorique; les sels de fer, de cobalt, de nickel, de manganèse, de cuivre, se préparent en précipitant les chlorures ou les sulfates de ces métaux par l'acide phosphorique étendu. Dans tous les cas, la liqueur étant évaporée jusqu'à 316°, le monométaphosphate se dépose sous forme d'une poudre amorphe. Tous les sels formés par cette variété de l'acide métaphosphorique, même les sels alcalins, sont insolubles dans l'eau; mais ils se dissolvent dans les acides et surtout dans l'acide sulfurique concentré. L'acide monométaphosphorique ne peut être isolé qu'incomplétement en décomposant le sel de cuivre par l'acide sulfhydrique. (M. MADDRELL.)

L'*acide dimétaphosphorique* se produit quand on chauffe un mélange

d'acide phosphorique ordinaire et d'oxyde de cuivre, de zinc ou de manganèse. Le dimétaphosphate de cuivre sert à préparer tous les autres sels; on l'obtient en chauffant jusqu'à 350° une dissolution d'acide phosphorique et de l'oxyde de cuivre mélangés dans le rapport $5PhO^3 : 4CuO$. Ce sel se présente sous la forme d'une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, soluble à l'aide de la chaleur dans l'acide sulfurique et dans l'ammoniaque. Les dimétaphosphates alcalins sont solubles dans l'eau ; ils peuvent cristalliser; l'action de la chaleur les transforme en sels insolubles. L'acide dimétaphosphorique a beaucoup de tendance à former des sels solubles : ainsi on connaît un sel double de potasse et de soude représenté par $2PhO^5 + (NaO,KO),2HO$; un sel double d'ammoniaque et d'oxyde de plomb $2PhO^5 + PbO,AzH^3,HO$, etc.

Les trois autres modifications de l'acide métaphosphorique prennent naissance quand on fait agir l'acide phosphorique ordinaire sur la soude, à des températures différentes.

L'*acide trimétaphosphorique* se produit quand on fait fondre un mélange à équivalents égaux de soude et d'acide phosphorique ordinaire; en laissant refroidir lentement la masse, il se dépose des cristaux qui contiennent de l'acide trimétaphosphorique.

L'*acide tétramétaphosphorique* se forme par la calcination de l'acide phosphorique ordinaire avec un mélange à équivalents égaux de soude et d'oxyde de cuivre, ou avec les oxydes de plomb, de bismuth, de cadmium.

L'*acide hexamétaphosphorique* peut être obtenu à l'état de liberté en calcinant fortement l'acide phosphorique trihydraté. Il est vitreux et incristallisable : il forme des sels également incristallisables, qui se présentent d'ordinaire sous forme de masses blanches et visqueuses. On obtient le sel de plomb en faisant bouillir de l'oxyde de plomb avec une dissolution d'acide phosphorique ordinaire. Ce sel cristallise en prismes; il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides bouillants. Il est décomposé par le sulfure de sodium et donne ainsi de l'hexamétaphosphate de soude qu'on précipite sous forme d'une masse visqueuse en ajoutant de l'alcool à la liqueur qui doit être très-étendue afin que le sulfure de plomb puisse d'abord se déposer. (M. Fleitmann.)

L'acide hexamétaphosphorique a été pendant longtemps la seule modification connue de l'acide métaphosphorique.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE. $PhO^5,2HO$.

Cet acide est vitreux comme l'acide hexamétaphosphorique ; il peut cristalliser avec 2 équivalents d'eau. (M. Péligot.)

L'acide pyrophosphorique ne précipite ni l'albumine, ni les sels de baryte ; saturé par une base, comme la soude ou la potasse, il donne naissance à des sels précipitant en blanc les sels d'argent.

Les pyrophosphates se décomposent quand ils sont soumis à l'action

de l'eau à 280° dans des tubes fermés aux deux bouts ; il peut alors se présenter deux cas.

Si la base du pyrophosphate forme un phosphate insoluble, ce phosphate se précipite, et il reste un phosphate acide en dissolution. On a ainsi pour le pyrophosphate d'argent :

$$\underbrace{[(AgO)^2,PhO^5]^2}_{\text{Pyrophosphate d'argent.}} + 2HO = \underbrace{(AgO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate d'argent.}} + \underbrace{AgO,(HO)^2,PhO^5}_{\text{Phosphate acide d'argent.}}.$$

La transformation est d'ailleurs facile à observer, car le pyrophosphate d'argent est blanc, tandis que le phosphate est jaune.

Si la base du pyrophosphate donne un phosphate soluble, il se forme un phosphate neutre correspondant au phosphate de soude ordinaire :

$$\underbrace{[(KO)^2,PhO^5]^2}_{\text{Pyrophosphate de potasse.}} + 2HO = \underbrace{[(KO)^2,HO,PhO^5]^2}_{\text{Phosphate de potasse.}}.$$

Les métaphosphates donnent, dans les mêmes circonstances, des phosphates insolubles et de l'acide phosphorique libre qui dissout de petites quantités des phosphates précipités. Comme cet acide ne dissout que très-peu de phosphate de chaux, il est facile d'étudier la réaction sur le métaphosphate de chaux :

$$\underbrace{(CaO,PhO^5)^3}_{\text{Métaphosphate de chaux.}} + 6HO = \underbrace{(CaO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate de chaux.}} + (PhO^5,3HO)^2.$$

Les métaphosphates de potasse et de soude donnent des phosphates acides :

$$\underbrace{NaO,PhO^5}_{\text{Métaphosphate de soude.}} + 2HO = \underbrace{NaO,(HO)^2,PhO^5}_{\text{Phosphate acide de soude.}}.$$

(M. A. Reynoso.)

PRÉPARATION.

L'acide pyrophosphorique est obtenu en transformant, par la chaleur, le phosphate de soude ordinaire $(NaO)^2,HO,PhO^5$, en pyrophosphate $(NaO)^2,PhO^5$; on précipite ensuite ce sel par l'acétate de plomb : il se forme du pyrophosphate de plomb qu'on décompose par l'acide sulfhydrique et qui donne de l'acide pyrophosphorique.

Une dissolution d'acide métaphosphorique se transforme peu à peu en un mélange d'acide pyrophosphorique et d'acide phosphorique trihydraté. Au bout d'un temps très-court, l'acide pyrophosphorique lui-même finit par se changer en acide phosphorique trihydraté.

L'acide pyrophosphorique peut être obtenu par voie humide en fai-

sant dissoudre du phosphate d'argent jaune dans de l'acide phosphorique. La dissolution évaporée laisse déposer au bout de quelque temps des paillettes blanches qu'il faut enlever; l'eau mère, concentrée de nouveau, se prend par le refroidissement en un sirop épais. On traite par l'éther; celui-ci entre en ébullition et il se sépare bientôt une poudre blanche cristalline qu'on lave à l'alcool de manière à enlever l'excès d'acide phosphorique. Cette poudre inaltérable dans l'eau constitue du pyrophosphate d'argent $2AgO,PhO^3$. (MM. HURTZIG et GENTLER.)

Par l'action de l'acide phosphorique sur le phosphate d'argent tribasique, il se forme sans doute du phosphate bibasique $2AgO,HO,PhO^5$, qui, en perdant de l'eau sous l'influence combinée de la chaleur et de l'acide phosphorique en excès, se convertit en pyrophosphate.

Il n'a pas encore été possible de transformer le pyrophosphate d'argent en métaphosphate sous l'influence d'un excès d'acide phosphorique.

ACIDE PHOSPHORIQUE TRIHYDRATÉ (ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE). $PhO^5,3HO$.

Cet acide peut cristalliser : des cristaux qui s'étaient formés à la surface d'un acide sirupeux conservé depuis longtemps dans un flacon ont présenté une composition qui correspondait à la formule $PhO^5,3HO$. (M. PÉLIGOT.) L'acide phosphorique est inodore, sa saveur est franchement acide. Il rougit fortement la teinture de tournesol.

Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et forme une masse vitreuse; la calcination le transforme successivement en acide pyrophosphorique et en acide métaphosphorique. La chaleur ne peut le ramener à l'état d'acide phosphorique anhydre.

L'acide phosphorique trihydraté se volatilise à une température élevée. Il attaque le verre et la porcelaine ; il est réduit par le charbon, et donne de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du phosphore.

Fondu dans un creuset de platine, en présence du charbon ou d'un gaz réducteur, il attaque ce métal, et forme un phosphure de platine fusible. Toutefois une partie de l'acide échappe à la décomposition, et distille en présence du charbon.

L'acide phosphorique trihydraté se distingue des hydrates précédemment décrits par les deux propriétés suivantes :

1° Il ne précipite pas l'albumine;

2° Combiné avec les bases, il donne naissance à des phosphates qui précipitent en jaune l'azotate d'argent.

La réaction la plus caractéristique de l'acide phosphorique trihydraté est celle qui se produit en présence du molybdate d'ammoniaque. Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une dissolution de ce sel à la dissolution d'un phosphate dans l'acide azotique ou chlorhydrique, et qu'on fait bouillir le mélange, il se forme immédiatement une coloration d'un jaune vif, tirant un peu sur le vert, ainsi qu'un précipité jaune si les li-

queurs sont concentrées; la coloration jaune, due à une modification isomérique de l'acide molybdique, disparaît par le refroidissement.

(MM. Svanberg et Struve.)

ANALYSE.

Pour établir la composition de l'acide phosphorique, on chauffe un poids connu de phosphore avec un excès d'acide azotique, et l'on calcine l'acide phosphorique qui s'est formé, avec une quantité connue d'oxyde de plomb. On pèse le résidu calciné, qui est un mélange d'oxyde de plomb et de phosphate de plomb anhydre, et l'on retranche de son poids le poids du phosphore, plus le poids de l'oxyde de plomb; la différence représente le poids de l'oxygène contenu dans l'acide phosphorique formé.

On trouve ainsi que l'acide phosphorique contient :

Phosphore.....	43,66
Oxygène.....	56,34
	100,00

En représentant l'acide phosphorique par la formule PhO^5, la composition de cet acide en équivalents est :

Ph.....	=	387,50
O^5.....	=	500,00
		887,50

Le nombre 887,50 représente la quantité d'acide phosphorique qui s'unit à 3 équivalents de base pour former les phosphates neutres.

PRÉPARATION.

L'acide phosphorique hydraté est préparé en oxydant le phosphore par l'acide azotique; on opère sur une petite quantité de phosphore pour éviter une action trop vive qui pourrait déterminer la rupture de l'appareil et causer des accidents.

On prend en général 30 grammes de phosphore, et 200 grammes d'acide azotique à 20° de l'aréomètre de Baumé. Le mélange, introduit dans une cornue, est chauffé avec quelques charbons, en ayant soin de retirer le feu dès que les vapeurs rutilantes commencent à se dégager avec quelque abondance (*fig.* 324). La liqueur est ensuite concentrée jusqu'à consistance sirupeuse. L'évaporation s'achève dans une capsule de platine, parce que l'acide phosphorique attaque le verre.

L'acide phosphorique hydraté peut être obtenu encore en décomposant par l'eau le perchlorure de phosphore, qui a pour formule $PhCl^5$:

$$PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl.$$

La liqueur est évaporée pour chasser l'acide chlorhydrique qui s'est formé.

L'acide phosphorique peut être retiré des os calcinés au contact de l'air qui contiennent 1 partie de carbonate de chaux et 9 parties environ de phosphate de chaux.

Les os calcinés sont traités par l'acide azotique, qui dissout le phosphate; cette dissolution est précipitée par l'azotate ou l'acétate de plomb; il se forme du phosphate de plomb insoluble qu'on lave à plusieurs reprises.

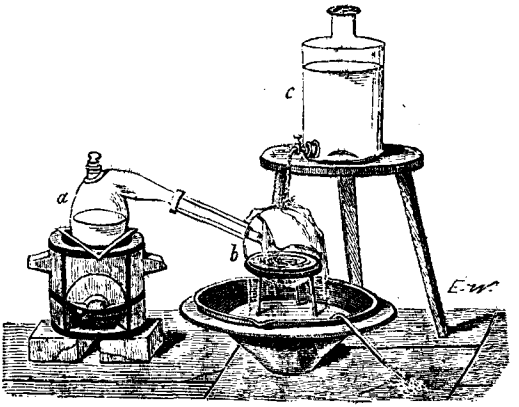


Fig. 324.

a, Cornue contenant l'acide azotique et le phosphore. — *b*, Ballon destiné à condenser les vapeurs rutilantes qui se dégagent. — Le ballon *b* est refroidi par un filet d'eau froide qui découle du récipient *c*.

Le phosphate de plomb est traité par l'acide sulfurique qui donne naissance à du sulfate de plomb insoluble, et à de l'acide phosphorique : la décomposition de 100 parties de phosphate de plomb exige 33 parties d'acide sulfurique.

La liqueur est filtrée et évaporée à consistance sirupeuse; on calcine ensuite au rouge sombre dans un creuset de platine le produit de cette évaporation, afin de chasser l'excès d'acide sulfurique employé pour décomposer le phosphate de plomb.

L'acide phosphorique peut encore être retiré des os calcinés, en les traitant par les deux tiers de leur poids d'acide sulfurique, et ajoutant au mélange 10 parties d'eau. Il se forme du sulfate de chaux insoluble et du phosphate acide de chaux soluble. La liqueur est additionnée d'un excès d'ammoniaque, qui produit du phosphate d'ammoniaque soluble, et du phosphate de chaux basique insoluble.

Le phosphate d'ammoniaque ainsi obtenu donne, par la calcination, de l'acide métaphosphorique qui se change, dans l'eau, en acide phosphorique ordinaire.

L'acide phosphorique préparé par ces différentes méthodes contient quelquefois de l'arsenic à l'état d'acide arsénique; pour le purifier, on le dissout dans l'eau et l'on y fait passer un courant d'acide sulfureux : l'acide arsénique est ainsi transformé en acide arsénieux; on fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et on la traite par un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic.

ÉTAT NATUREL.

L'acide phosphorique se trouve dans la nature combiné au fer, au manganèse, au plomb, à la chaux, à l'alumine, à la magnésie et à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Un grand nombre de substances d'origine organique contiennent des phosphates.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Le dosage de l'acide phosphorique présente ordinairement de grandes difficultés; il faut avoir recours à des procédés très-différents suivant la nature des substances avec lesquelles il est combiné. Les procédés que nous allons décrire sont les plus employés, seulement ils ne sont applicables qu'à l'acide phosphorique trihydraté $PhO^5,3HO$. Si la substance à analyser renferme des acides métaphosphorique PhO^5,HO ou pyrophosphorique $PhO^5,2HO$, il est nécessaire de transformer ces acides en acide phosphorique de la formule $PhO^5,3HO$. Deux méthodes peuvent être employées pour effectuer cette transformation :

1° La substance est maintenue en fusion pendant longtemps, dans un creuset de platine, avec 4 ou 5 parties de carbonate double de soude et de potasse. Ce procédé convient pour les combinaisons alcalines et en général pour les substances qui sont complétement désagrégées par la fusion avec les carbonates alcalins; il ne pourrait pas être appliqué aux métaphosphates et aux pyrophosphates de baryte, de strontiane et surtout de chaux.

2° La matière à analyser est mise en digestion, pendant quelques heures, avec un excès d'acide sulfurique concentré, ou même, suivant les circonstances, de l'acide azotique ou chlorhydrique; il est indispensable que l'acide employé forme des sels solubles avec les alcalis qui se trouvent dans le composé. Avec l'acide sulfurique, la transformation est plus rapide; aussi, il ne faut chauffer que bien au-dessous de la température à laquelle il commence à émettre des vapeurs pour ne pas perdre une partie de l'acide phosphorique. Lorsque la transformation est opérée à l'aide des acides azotique ou chlorhydrique, il faut éviter si l'on évapore l'excès d'acide, de chauffer le résidu au-dessus de 100°. Une faible calcination suffirait pour convertir de nouveau l'acide phosphorique $PhO^5,3HO$ en acide pyrophosphorique $PhO^5,2HO$. Ainsi le résidu, desséché à 150°, d'une dissolution de phosphate de soude ordinaire évaporée à siccité en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, est un mélange de chlorure de sodium et de pyrophosphate acide de soude NaO,HO,PhO^5. (M. FRESENIUS.)

1° *Dosage à l'état de phosphate de plomb.* — Ce mode de dosage est employé chaque fois que l'acide phosphorique qui se trouve dans une dissolution, n'est en présence d'aucune substance fixe par elle-même, ou susceptible de le devenir en se combinant à l'oxyde de plomb (acides

sulfurique, chlorhydrique). Une quantité pesée de la dissolution est évaporée doucement, dans une petite capsule de platine également pesée, et en présence d'un poids connu d'oxyde de plomb récemment calciné. Le résidu, qui est un mélange de phosphate de plomb et d'oxyde de plomb libre, est maintenu pendant quelque temps à la température du rouge faible. On soustrait du poids total de ce résidu celui de l'oxyde de plomb introduit : la différence en plus indique le poids de l'acide phosphorique qui se trouve dans la liqueur essayée. Ce procédé réunit à une grande exactitude l'avantage de pouvoir être appliqué aux trois modifications de l'acide phosphorique. (M. FRESENIUS.)

2° *Dosage à l'état de phosphate de fer.* — A. Il faut dissoudre dans de l'acide azotique un poids connu de fer pur et verser cette dissolution dans celle où est l'acide phosphorique à doser. On verse alors dans cette liqueur de l'ammoniaque en excès, qui doit y produire un précipité rouge brun; s'il était blanc, ce serait une preuve que la dissolution de fer n'a pas été employée en quantité suffisante. Le précipité est chauffé pendant quelque temps, filtré et lavé avec de l'eau distillée bouillante; il est desséché aussi complétement que possible et calciné ensuite au rouge vif. Le précipité est formé d'acide phosphorique et de sesqui-oxyde de fer en excès; la quantité de ce dernier étant connue par le poids du fer employé, il est clair que l'acide phosphorique est représenté par l'excès de poids du résidu sur l'oxyde de fer. Lorsque ce dosage est conduit avec soin, il fournit des résultats assez exacts; cependant s'il existe des pertes, elles portent toujours sur l'acide phosphorique. Comme l'erreur provient généralement de ce que les fers du commerce, même les plus purs, ne donnent pas la quantité théorique d'oxyde de fer, il est facile d'y remédier en préparant du fer dont on a déterminé à l'avance la quantité d'oxyde qu'il peut produire. (M. BERTHIER.)

B. Le composé qui renferme l'acide phosphorique est dissous dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique; cette dissolution est additionnée d'acétate de soude et précipitée ensuite par un léger excès de protochlorure de fer. Le précipité lavé avec de l'eau distillée est repris par l'acide chlorhydrique; puis le perchlorure de fer qui s'est formé est ramené par du zinc à l'état de protochlorure de fer qu'on dose à l'aide d'une dissolution titrée de permanganate de potasse : c'est donc par la quantité de fer qui reste en dissolution que l'on détermine le poids de l'acide phosphorique. M. Liebig admet qu'un mélange de phosphate alcalin et de perchlorure de fer produit du phosphate neutre de sesqui-oxyde de fer; il reste dans la liqueur un chlorure alcalin et de l'acide chlorhydrique libre, ainsi que le représente l'équation suivante :

Le phosphate neutre de peroxyde de fer doit, par conséquent, servir de base au calcul qui indiquera la quantité d'acide phosphorique.

(M. RAEWSKI.)

C. Le procédé suivant est très-rapide; il repose également sur la propriété que possèdent les phosphates alcalins, de se transformer en phos-

phate neutre de sesqui-oxyde de fer au contact du perchlorure de fer.

Le phosphate étant dissous dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, on y ajoute de l'acétate de soude et de l'acide acétique; puis on y verse, à l'aide d'une burette graduée, une dissolution titrée de perchlorure de fer, jusqu'à ce que l'acide phosphorique soit entièrement précipité, ce qu'il est facile de reconnaître en touchant avec une baguette de verre trempée dans la liqueur à essayer un papier imprégné d'une dissolution de cyanoferrure de potassium ; si la liqueur renferme un excès de perchlorure de fer, le papier devient bleu. Il faut avoir soin d'opérer lentement, parce que la réaction d'un phosphate alcalin sur le perchlorure de fer ne se produit pas instantanément, en présence de l'azotate de soude et de l'acide acétique. La liqueur titrée se prépare en dissolvant 1^{gr},556 de fer pur dans l'acide chlorhydrique, et en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique pour suroxyder le fer. On évapore cette dissolution à siccité et on dissout le résidu dans 2 litres d'eau distillée : 1 centimètre cube de liqueur normale correspond à 10 milligrammes d'acide phosphorique. (M. J. Liebig.)

3° *Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie.* — La liqueur contenant l'acide phosphorique à précipiter, est additionnée d'un mélange de sulfate de magnésie, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On laisse déposer pendant douze heures au moins, dans un endroit chaud, puis on filtre et on lave le précipité avec de l'ammoniaque étendue de trois à quatre fois son volume d'eau. Le lavage est terminé quand le chlorure de baryum ne produit pas le plus léger trouble dans le liquide filtré et aiguisé d'acide chlorhydrique. Après complète dessiccation, on transforme par la calcination le phosphate ammoniaco-magnésien en pyrophosphate de magnésie.

Le poids du pyrophosphate de magnésie multiplié par 0,640 donne celui de l'acide phosphorique. Cette méthode donne souvent des résultats très-exacts.

4° *Dosage par l'étain métallique.* — Le procédé suivant s'applique au dosage de l'acide phosphorique, dans toute substance que l'acide azotique dissout sans laisser de résidu. On traite une quantité déterminée d'étain, en présence de la substance à analyser, par un excès d'acide azotique bouillant. L'étain doit être pur; si l'on fait usage de celui du commerce, il faut, par une expérience directe, déterminer la quantité d'acide stannique qu'il fournit. Quand l'étain est entièrement transformé en acide stannique, on lave la matière, puis on la dessèche et on la calcine. Il faut avoir soin de favoriser l'accès de l'air pendant la calcination et d'éviter toute réduction de l'acide stannique. Le résidu étant hygroscopique doit être pesé immédiatement après le refroidissement. L'étain, en se transformant en acide stannique, a fixé tout l'acide phosphorique qui se trouvait dans la combinaison ; il suffit, pour connaître la quantité de cet acide, de retrancher du poids total du résidu le poids connu de l'acide stannique. (M. A. Reynoso.)

Dosage à l'état de phosphate d'argent. — Cette méthode est fondée sur l'insolubilité du phosphate jaune d'argent, $3AgO,PhO^5$, dans une liqueur neutre; elle est applicable surtout quand il s'agit de séparer et de doser l'acide phosphorique en présence des bases énergiques.

Lorsque, dans la dissolution d'un phosphate dans l'acide azotique, on ajoute une dissolution d'azotate d'argent, il ne se produit aucun précipité si la liqueur est acide; mais si on sature cette liqueur par du carbonate d'argent, l'acide phosphorique se sépare sous la forme d'un précipité jaune caractéristique du phosphate d'argent. Voici la manière d'opérer :

Un poids connu de la substance à analyser est dissous dans l'acide azotique, et la solution étendue avec de l'eau. Quoique la quantité d'acide azotique libre soit sans influence sur la netteté de la réaction, il faut cependant éviter d'en mettre un trop grand excès, pour ne pas gêner les séparations ultérieures.

La liqueur limpide est additionnée d'abord d'une quantité suffisante d'azotate d'argent, puis d'un léger excès de carbonate de la même base. On l'agite ensuite, en ayant soin d'incliner le matras, pour éviter les pertes que pourrait occasionner le dégagement d'acide carbonique. La saturation de l'acide libre est si rapide, qu'il est toujours inutile de chauffer; il est même préférable d'opérer à froid, quand la substance contient des métaux, tels que le manganèse, qui se précipiteraient partiellement à chaud, par suite de leur grande tendance à se suroxyder au contact de l'air dans une liqueur neutre.

Après quelques instants, l'acide phosphorique se sépare à l'état de phosphate jaune d'argent, et le précipité ne tarde pas à se rassembler, en laissant la liqueur parfaitement limpide. D'ailleurs il est facile de reconnaître la fin de la réaction, en essayant si une goutte de la liqueur ne rougit plus, au moins d'une manière persistante, le papier bleu de tournesol : dans ce cas, la séparation de l'acide phosphorique est complète. Le précipité est alors recueilli sur un filtre, et lavé avec soin. A l'aide de ce procédé, on arrive sans peine à une séparation rigoureuse; l'acide phosphorique est en totalité dans le précipité, tandis que le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, renferme toutes les bases.

Le lavage terminé, il faut dissoudre le précipité dans de l'acide azotique étendu. La dissolution se fait à froid. Quand elle est complète, on y verse un léger excès d'acide chlorhydrique, pour en séparer l'argent; puis on filtre lorsque le chlorure est bien rassemblé. Après avoir sursaturé le liquide filtré par l'ammoniaque, qui ne doit y produire aucun précipité, on en sépare l'acide phosphorique par une dissolution ammoniacale de sulfate de magnésie, et on le dose sous la forme de pyrophosphate. (M. CHANCEL.)

SÉPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Acide phosphorique et fer. — L'acide phosphorique peut être séparé du fer à l'aide des procédés suivants :

1° Après avoir traité la dissolution de la matière à essayer par du sulfite de soude, pour ramener le fer au minimum d'oxydation, on ajoute un excès de potasse caustique et l'on fait bouillir le mélange jusqu'à ce que le précipité soit devenu noir et pulvérulent. Il est alors formé d'hydrate de fer intermédiaire, F^3O^4, entièrement exempt d'acide phosphorique. On le recueille sur un filtre, et on lave à l'eau bouillante. L'acide phosphorique est ensuite précipité, dans le liquide filtré, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. (M. FRESENIUS.)

2° On dissout la substance à analyser dans l'acide chlorhydrique et on y ajoute une solution contenant un poids exactement connu d'alumine. Après avoir saturé par la potasse la majeure partie de l'acide libre, on traite le mélange par l'hyposulfite de soude ; l'alumine se précipite en entraînant tout l'acide phosphorique. En retranchant du poids du précipité l'alumine ajoutée la différence fait connaître la quantité d'acide phosphorique. (M. CHANCEL.)

ACIDE PHOSPHORIQUE ET ALUMINE.

1° *Procédé de M. Berzelius.* — La substance à analyser, réduite en poudre fine, est intimement mélangée, dans un creuset de platine, avec de la silice artificielle et du carbonate de soude. Pour 2 parties d'alumine phosphatée, on prend 1 partie et demie de silice, et 6 parties de carbonate de soude. Ce mélange doit être calciné au rouge blanc pendant une demi-heure, quand il a été fait dans les proportions indiquées ci-dessus, il s'agglutine et ne fond pas, mais la décomposition n'en est pas moins complète. Après le refroidissement on traite la matière par l'eau ; on ajoute du carbonate d'ammoniaque en excès et on laisse digérer quelque temps, puis on filtre et on lave le résidu. Le liquide filtré contient tout l'acide phosphorique uni à la soude, et l'excès de carbonate de soude employé ; l'alumine, combinée à la silice, forme le résidu insoluble.

Le carbonate d'ammoniaque a pour effet de précipiter de la solution, un peu de silice qui s'y trouve à l'état de silicate de soude. Toutefois il est préférable de sursaturer le liquide par l'acide chlorhydrique, de l'évaporer presqu'à sec, de reprendre ensuite le résidu par l'eau, et de séparer, à l'aide du filtre, la silice devenue insoluble. La volatilisation d'une partie de l'acide phosphorique n'est pas à craindre, si l'évaporation a été terminée au bain-marie. On précipite l'acide phosphorique que contient le liquide filtré par un mélange de sulfate de magnésie, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique.

Pour isoler l'alumine et la silice, on arrose le résidu lavé avec de l'acide chlorhydrique et l'on évapore le tout à siccité complète dans une capsule de porcelaine ou de platine. Il faut ensuite humecter uniformément la matière sèche avec un peu d'acide chlorhydrique, après quelque temps ajouter de l'eau, séparer par le filtre la silice insoluble, et finalement précipiter l'alumine dissoute par le carbonate ou le sulfhydrate d'ammoniaque.

Au lieu de calciner le phosphate d'alumine avec de la silice et du carbonate de soude, on peut le dissoudre dans la potasse et ajouter une dissolution de silicate de potasse. Le mélange se prend en une masse gélatineuse que l'on fait bouillir avec de l'eau. Par là tout l'acide phosphorique reste en dissolution, tandis que l'alumine se sépare sous la forme d'un précipité abondant de silicate d'alumine. Le précipité doit être soumis au traitement qui vient d'être décrit. (M. Fuchs.)

2° *Procédé de M. Otto.* — La substance est dissoute dans l'acide chlorhydrique; la dissolution étendue d'eau est mélangée avec de l'acide tartrique, puis avec de l'ammoniaque en excès. L'acide tartrique doit être en quantité suffisante pour que la sursaturation par l'ammoniaque ne donne pas lieu à un précipité. On ajoute alors à la liqueur un léger excès d'une dissolution ammoniacale de chlorure de magnésium, on laisse déposer pendant quelques heures, puis on recueille le précipité sur un filtre, et on lave avec de l'ammoniaque faible. Comme ce précipité retient des traces d'alumine, il faut le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, ajouter un peu d'acide tartrique, et précipiter de nouveau par l'ammoniaque. Après lavage et dessiccation, on transforme le phosphate double en pyrophosphate par la calcination.

3° *Procédé de MM. Fresenius et Wackenroder.* — Il faut précipiter par l'ammoniaque, la dissolution de la matière à doser, en ayant soin de n'en mettre qu'un très-faible excès, puis on ajoute du chlorure de baryum aussi longtemps qu'une précipitation se manifeste et on laisse le mélange en repos pendant quelque temps. Le précipité contient toute l'alumine et tout l'acide phosphorique (combiné en partie à l'alumine, et en partie à la baryte). Après avoir recueilli le précipité sur un filtre, on le lave une ou deux fois avec de l'eau distillée, puis on le dissout dans la quantité rigoureusement nécessaire d'acide chlorhydrique. On chauffe cette dissolution avec du carbonate de baryte jusqu'à ce qu'elle soit entièrement saturée, on ajoute alors de la potasse caustique en excès, on chauffe de nouveau, et finalement on précipite par le carbonate de soude la petite quantité de baryte qui est en dissolution. La dissolution contient toute l'alumine. Le précipité renferme tout l'acide phosphorique à l'état de phosphate de baryte. Il faut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, éliminer la baryte par l'acide sulfurique, et précipiter l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée par une solution ammoniacale de chlorure de magnésium.

Procédé de M. Sonnenschein. — A l'aide de ce procédé, on sépare faci-

lement l'acide phosphorique de toutes les bases sans exception. Il faut opérer de la manière suivante : on dissout 1 partie d'acide molybdique dans 8 parties d'ammoniaque, et on ajoute à la dissolution 20 parties d'acide azotique ; ce réactif doit être préparé à l'avance en assez grande quantité. A la substance préalablement dissoute dans l'acide azotique, on ajoute la solution de molybdate d'ammoniaque en excès suffisant pour que la quantité d'acide molybdique soit égale à 30 fois environ la quantité supposée d'acide phosphorique. Le mélange est abandonné pendant quelques heures à une douce chaleur. Quand le précipité jaune (combinaison de phosphate et de molybdate d'ammoniaque) s'est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre et on le lave avec le réactif qui a servi à opérer la précipitation. Il faut laisser longtemps la liqueur filtrée dans un endroit chaud et examiner s'il ne se forme plus de précipité. Il est d'ailleurs facile de s'assurer que le réactif a été ajouté en quantité convenable, car dans ce cas une goutte du liquide étant mélangée, avant la filtration, avec de l'hydrogène sulfuré, donne un précipité brun de sulfure de molybdène. Pour doser l'acide phosphorique, on dissout le précipité lavé dans l'ammoniaque et l'on précipite ensuite par le mélange de sulfate de magnésie, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque.

Procédé de MM. Kopp et Arendt. — Ce procédé peut servir à doser l'acide phosphorique dans des liqueurs acides et en présence des oxydes terreux. La substance à analyser est dissoute dans l'acide acétique ; si elle a été mise en dissolution dans de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide azotique, on ajoute un léger excès d'ammoniaque, puis de l'acide acétique. A cette liqueur on ajoute du carbonate d'oxyde d'urane et d'ammoniaque dissous dans de l'acide acétique, et on chauffe à l'ébullition ; l'acide phosphorique ne tarde pas à se séparer sous la forme d'un précipité jaune de phosphate d'urane et d'ammoniaque. On lave d'abord par décantation après avoir fait bouillir avec de l'eau, puis on purifie sur un filtre, ou bien encore on ajoute quelques gouttes de chloroforme au liquide légèrement refroidi, on agite et on filtre de suite.

Quand le lavage est opéré, on fait sécher le précipité dans le filtre que l'on brûle. Le résidu est arrosé d'un peu d'acide azotique, puis soumis à une nouvelle calcination ; il renferme 20,06 pour 100 d'acide phosphorique et correspond à la formule $2Ur^2O^3,PhO^5$.

La séparation de l'acide phosphorique d'avec les autres acides et d'avec les autres oxydes métalliques sera traitée dans un chapitre spécial ; nous avons voulu seulement réunir ici les modes de séparation de deux corps : l'alumine et le fer, qui se rencontrent généralement dans l'analyse des terres arables, et dont l'élimination rend toujours difficile le dosage de l'acide phosphorique.

ACIDE PHOSPHOREUX. PhO^3.

Ph.....	387,50.....	56,364
O^3.....	300,00	43,636
	687,50	100,000

ACIDE PHOSPHOREUX ANHYDRE.

L'acide phosphoreux anhydre est blanc, solide et volatil.

Il est soluble dans l'eau; son affinité pour ce liquide est très-grande, il absorbe facilement l'oxygène et se transforme en acide phosphorique. Une température peu élevée suffit pour l'enflammer.

ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATÉ.

L'acide phosphoreux hydraté a pour formule $PhO^3,3HO$. Deux de ces équivalents d'eau peuvent seuls être remplacés par les bases; les phosphites neutres retiennent tous 1 équivalent d'eau, et ont pour formule générale $2MO,HO,PhO^3$. Les phosphites acides retiennent 2 équivalents d'eau : ainsi le phosphate acide de baryte a pour formule $BaO,2HO,PhO^3$.

(M. Wurtz.)

L'acide phosphoreux hydraté cristallise en parallélipipèdes transparents. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré.

Il a une grande affinité pour l'oxygène, et peut réduire certains oxydes métalliques. Lorsqu'on le chauffe avec l'oxyde de mercure, il réduit cet oxyde et se change en acide phosphorique. Il décompose aussi les sels d'or et d'argent. La dissolution d'acide phosphoreux absorbe lentement l'oxygène de l'air et se convertit, au bout d'un certain temps, en acide phosphorique.

Quand l'acide phosphoreux est chauffé avec des métaux très-oxydables, comme le zinc et le fer, il se dégage de l'hydrogène phosphoré et il se forme des phosphates.

L'acide phosphoreux décompose facilement l'acide sulfureux; il passe à l'état d'acide phosphorique et du soufre se dépose. Pour reconnaître si de l'acide phosphorique contient de l'acide phosphoreux, il suffit de le chauffer légèrement avec une dissolution d'acide sulfureux; si l'on voit se former un précipité de soufre, on peut être assuré de la présence de l'acide phosphoreux. Dans le cas où l'acide phosphorique contiendrait de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, il se précipiterait en même temps du sulfure d'arsenic.

L'acide phosphoreux ramène l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux.

ANALYSE.

L'acide phosphoreux est formé de :

Phosphore.....	=	387,50
Oxygène.....	=	300,00
Acide phosphoreux..	=	687,50

Ce résultat est déduit de la comparaison du protochlorure de phosphore, qui est connue, et de la transformation de ce corps en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux au contact de l'eau; 3 équivalents de chlore sont remplacés par 3 équivalents d'oxygène d'après l'équation suivante :

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

PRÉPARATION.

Pour obtenir l'acide phosphoreux anhydre, il faut chauffer légèrement du phosphore dans un tube de verre effilé, où l'on fait passer lentement un courant d'air atmosphérique, de manière que l'oxygène ne soit jamais

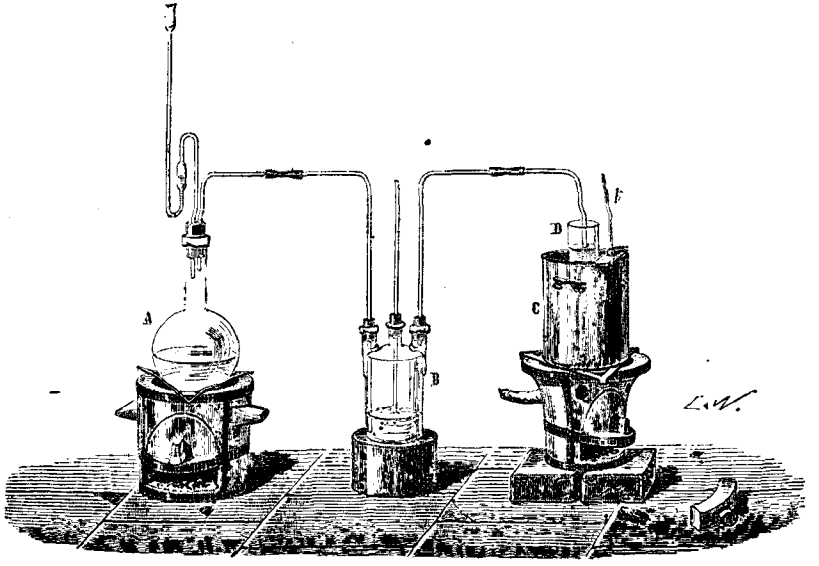


Fig. 325.

en excès ; il se forme de l'acide phosphoreux qui vient se condenser dans la partie froide du tube.

Pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté, on décompose par l'eau le protochlorure de phosphore :

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

En évaporant la liqueur à sec, l'acide chlorhydrique se dégage et l'acide phosphoreux hydraté cristallise.

Pour préparer l'acide phosphoreux rapidement, on fait arriver un courant de chlore dans du phosphore fondu sous l'eau chaude ; le chlorure de phosphore se décompose alors au moment même de sa formation. Mais si le chlore est en excès, il transforme, en présence de l'eau, l'acide phosphoreux en acide phosphorique. L'expérience est disposée de la manière suivante : le phosphore est introduit dans une éprouvette à pied D remplie d'eau (*fig.* 325) et placée dans un bain-marie C ; un thermomètre *t* permet d'apprécier la température de l'eau. Le chlore dégagé du ballon A, où se trouve un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse, passe dans le flacon laveur B, et à l'aide d'un tube deux fois recourbé pénètre au-dessous du phosphore en fusion.

ACIDE PHOSPHATIQUE OU HYPOPHOSPHORIQUE. Ph^3O^{13}.

Les fumées blanches que dégage à froid le phosphore au contact de l'air ne sont autre chose que de l'acide phosphatique hydraté.

Pour préparer et condenser facilement cet acide, on abandonne à l'air humide des bâtons de phosphore placés dans des tubes effilés ; le phosphore disparaît peu à peu et donne naissance à un liquide sirupeux, incolore, très-acide, qui est l'acide phosphatique (*fig.* 326). A est une grande cloche de verre ouverte à sa partie supérieure B ; elle est placée dans un plat E contenant une certaine quantité d'eau. On a disposé sous la cloche A un entonnoir de verre C qui repose sur un flacon D ; l'entonnoir contient une douzaine de tubes de verre effilé à leur extrémité, dans lesquels sont placés les bâtons de phosphore : l'acide phosphatique, qui se forme par la combustion lente du phosphore dans l'air humide, vient se rendre dans le flacon D. Les bâtons de phosphore ne pourraient pas être placés à nu dans l'entonnoir, car la chaleur provenant de la combustion lente du phosphore suffirait pour déterminer l'inflammation de ce corps. Les tubes de verre sont destinés à empêcher le contact des bâtons de phosphore.

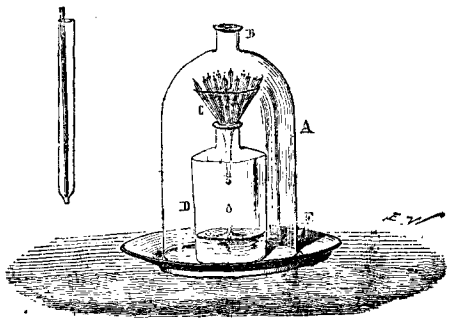


Fig. 326.

L'acide phosphatique ne forme pas de sels particuliers dans son contact avec les bases, et produit avec elles des phosphites et des phosphates.

La composition de cet acide peut être représentée par 2 équivalents d'acide phosphorique et 1 équivalent d'acide phosphoreux.

$$Ph^3O^{13} = 2PhO^5 + PhO^3.$$

L'acide phosphatique se comporte, en général, comme un mélange de ces deux acides.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. PhO.

Ph.....	387,50.....	79,49
O.....	100,00.....	20,51
	487,50	100,00

L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong.

On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; son hydrate est représenté par la formule PhO,3HO. Les bases ne déplacent dans cet hydrate que 1 équivalent d'eau; les hypophosphites ont pour formule générale MO,2HO,PhO. (M. Wurtz.)

PROPRIÉTÉS.

L'acide hypophosphoreux hydraté est un liquide visqueux, incristallisable, incolore, d'une saveur fortement acide, très-avide d'oxygène; il se décompose par la chaleur en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide qui rendent ce gaz spontanément inflammable.

Il réduit un certain nombre d'oxydes métalliques, comme le peroxyde de plomb :

$$2PbO^2 + PhO = (PbO)^2,PhO^3.$$

Il se forme ainsi des phosphites.

Chauffé avec l'acide sulfurique, il le change en acide sulfureux et donne naissance à un dépôt de soufre. Cette propriété permet de le distinguer de l'acide phosphoreux, qui ne donne pas de dépôt de soufre quand on le fait chauffer avec l'acide sulfurique.

L'acide hypophosphoreux décompose à l'aide de l'ébullition le sulfate de cuivre, produit un dépôt de cuivre métallique et un dégagement d'hydrogène. Si la réaction se fait à une température peu élevée, on obtient, au lieu de cuivre métallique, une combinaison de ce métal avec l'hydrogène (*hydrure de cuivre*). (M. Wurtz.) L'acide hypophosphoreux réduit les sels d'argent neutres sans dégager d'hydrogène.

ANALYSE.

L'acide hypophosphoreux est formé de :

Phosphore.....	= 387,50
Oxygène.....	= 100,00
Acide hypophosphoreux.	= 487,50

Cette composition a été déduite de l'analyse des hypophosphites.

On n'a pas déterminé la composition de l'acide hypophosphoreux hydraté.

PRÉPARATION.

L'acide hypophosphoreux se produit quand on chauffe du phosphore avec une dissolution de potasse, de soude, de baryte, ou avec du lait de chaux ; ces différentes bases forment des hypophosphites, et de l'hydrogène phosphoré se dégage.

On prépare facilement l'acide hypophosphoreux en faisant bouillir du sulfure de baryum avec du phosphore ; il se forme de l'hypophosphite de baryte et de l'acide sulfhydrique qui se dégage :

$$BaS^2 + Ph + 2HO = 2HS + BaO,PhO.$$

En décomposant l'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique, on obtient l'acide hypophosphoreux pur. Il est préférable cependant de décomposer l'hypophosphite de plomb par l'acide sulfhydrique. (M. H. Rose.) La dissolution d'acide hypophosphoreux est concentrée dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

OXYDE DE PHOSPHORE. Ph^2O.

Ph^2.....	775,00.....	88,57
O.....	100,00.....	11,43
	875,00	100,00

L'oxyde de phosphore est connu sous deux modifications, l'une rouge et l'autre jaune.

PROPRIÉTÉS DE L'OXYDE ROUGE.

Ce corps a la couleur du minium ; il est inodore, plus lourd que l'eau, ne luit pas dans l'obscurité, résiste à la température du mercure bouillant sans se décomposer ; à la température rouge, il se transforme en acide phosphorique et en phosphore : $5Ph^2O = PhO^5 + Ph^9$. Il ne s'altère pas dans l'air ou dans l'oxygène secs ; mais il s'oxyde lentement à l'air humide.

Les résidus de phosphore des laboratoires contiennent souvent des mélanges de phosphore et d'oxyde de phosphore ; ils sont beaucoup plus inflammables que le phosphore pur et ne doivent être maniés qu'avec de grandes précautions.

L'oxyde de phosphore s'enflamme quand on le met en contact avec l'acide azotique, et détone à froid quand il est mêlé avec le chlorate de

potasse. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et les huiles essentielles : le chlore le décompose en produisant du chlorure de phosphore et de l'acide phosphorique.

L'oxyde de phosphore est formé de 2 équivalents de phosphore et de 1 équivalent d'oxygène. (M. Le Verrier.)

PRÉPARATION.

Quand du phosphore brûle au contact de l'air ou de l'oxygène, il se forme un faible résidu rouge formé en grande partie d'oxyde de phosphore. Pour produire ce corps plus abondamment, il faut faire arriver un courant d'air ou mieux d'oxygène, sur du phosphore maintenu en fusion au fond d'une éprouvette pleine d'eau chaude (*fig.* 327). Le phosphore brûle sous l'eau avec flamme; il se produit de l'acide phosphorique qui se dissout, et de l'oxyde de phosphore qui reste en suspension dans l'eau sous forme de flocons rouges qui sont recueillis et séchés avec précaution.

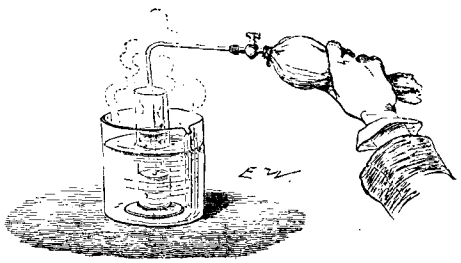


Fig. 327.

Ainsi préparé, l'oxyde de phosphore n'est jamais pur; il contient toujours un excès de phosphore; pour l'en débarrasser, on le traite par l'huile de naphte, ou le sulfure de carbone, qui dissolvent le phosphore libre et laissent l'oxyde rouge.

On peut aussi purifier l'oxyde de phosphore en le chauffant au bain d'huile à une température assez élevée pour volatiliser le phosphore et inférieure à celle qui décompose l'oxyde. Dans le même but on a proposé de faire bouillir l'oxyde impur avec une dissolution d'iodate de soude mêlée avec la quantité d'acide sulfurique suffisante pour saturer la soude. Le phosphore libre se transforme en oxyde de phosphore. Le produit doit être lavé ensuite avec une eau alcaline, puis avec de l'eau pure.

PROPRIÉTÉS DE L'OXYDE JAUNE.

L'oxyde jaune de phosphore doit être considéré comme une modification isomérique de l'oxyde rouge; il se distingue de ce dernier corps par sa solubilité dans la potasse. Cet oxyde peut exister à l'état anhydre et à l'état d'hydrate.

L'oxyde anhydre n'est pas sensiblement soluble dans l'eau ; il peut se combiner avec le gaz ammoniac et en absorbe environ 5 pour 100 de son

poids. Les oxydes faciles à réduire, tels que ceux de cuivre, de mercure, d'argent, sont décomposés par l'oxyde de phosphore, et donnent un mélange de phosphate et de phosphure.

Chauffé à 300°, il se transforme en oxyde rouge.

L'oxyde de phosphore hydraté est représenté par la formule $Ph^2O,2HO$; il se déshydrate très-facilement, perd son eau même dans le vide. Il rougit faiblement la teinture de tournesol et se dissout sensiblement dans l'eau.

Il se combine avec la potasse, l'ammoniaque, et forme des combinaisons pulvérulentes, d'un brun foncé, très-peu solubles dans l'eau, qui les décompose au bout de quelque temps en formant des phosphates alcalins ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré et une partie de l'oxyde de phosphore hydraté se dépose sans altération. Cet oxyde se précipite également quand on traite ces combinaisons par des acides étendus.

PRÉPARATION.

Pour obtenir l'oxyde jaune de phosphore, il faut dissoudre du phosphore dans du protochlorure de phosphore, abandonner la liqueur à l'air, sous l'influence de la lumière. Il se forme dans la liqueur une croûte jaune, qui est une combinaison d'acide phosphorique et d'oxyde de phosphore, représentée par la formule PhO^5,Ph^2O. Ce composé se dissout dans l'eau et dans l'alcool; ces dissolutions sont colorées en jaune; le composé PhO^5,Ph^2O peut être obtenu à l'état de pureté en précipitant sa dissolution alcoolique par l'éther anhydre qui ne le dissout pas et qui enlève l'acide phosphorique en excès. Pour obtenir l'oxyde de phosphore hydraté, il suffit de chauffer la dissolution aqueuse de ce même composé jusqu'à la température de 80° environ ; il se dépose bientôt une poudre jaune, qui est de l'hydrate d'oxyde de phosphore. Cet hydrate, exposé dans le vide, se transforme en oxyde de phosphore anhydre et cristallin. (M. Le Verrier.)

Plusieurs chimistes ont élevé des doutes sur l'existence de l'oxyde rouge de phosphore. Suivant eux, ce qu'on aurait considéré comme un oxyde de phosphore ne serait autre chose que la modification rouge dans laquelle se transformerait une partie du phosphore soumis à l'expérience sous l'influence de la chaleur qui se développe dans la réaction.

Les diverses analyses qui ont été faites de cette substance n'ont pas fourni des résultats concordants, et la petite quantité d'oxygène que certains observateurs y ont constatée pourrait bien tenir à ce que ce produit aurait renfermé de petites quantités d'acide phosphorique. (M. Cahours.) Dans ces derniers temps il a été fait de nouvelles expériences qui prouveraient également que le composé Ph^2O n'existe point, et que les observations ont été faites sur du phosphore amorphe plus ou moins pur. (M. Schrœtter.)

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

HISTORIQUE.

La combinaison de phosphore et d'hydrogène la plus anciennement connue est le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable. La découverte de ce composé remonte à l'année 1793; elle est due à Gengembre, il obtint ce corps en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse.

H. Davy signala ensuite une autre combinaison gazeuse de phosphore et d'hydrogène, non inflammable spontanément, qu'il avait obtenue par l'action de la chaleur sur l'acide phosphoreux hydraté.

On désigna pendant longtemps le premier de ces gaz sous le nom d'*hydrogène perphosphoré*, et le second par celui d'*hydrogène protophosphoré* ou *sesquiphosphoré*, et on leur donna les formules PhH^2 et PhH^3.

Plus tard M. H. Rose démontra que ces deux gaz ont une composition identique et crut pouvoir conclure de ses expériences qu'ils ne différaient que par leur état moléculaire.

Enfin, M. Paul Thenard prouva qu'il n'existe qu'un seul phosphure d'hydrogène gazeux, et que la propriété que présente ce gaz d'être spontanément inflammable est due à la présence d'une faible quantité d'un phosphure d'hydrogène liquide et volatil, PhH^2.

La matière soluble de couleur jaune que laisse déposer le gaz spontanément inflammable sur les parois des éprouvettes dans lesquelles on le conserve constitue un troisième phosphure d'hydrogène.

Il existe donc trois combinaisons de phosphore et d'hydrogène :

1° Un phosphure liquide PhH^2;

2° Un phosphure solide Ph^2H;

3° Un phosphure gazeux PhH^3.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE. PhH^2.

Ph.....	387,50.....	93,94
H^2.....	25,00.....	6,06
	412,50	100,00

Le phosphure d'hydrogène liquide a été découvert par M. Paul Thenard.

PROPRIÉTÉS.

Ce phosphure d'hydrogène est liquide, incolore ; il ne se congèle pas — 20° ; une température de + 30° suffit pour le décomposer.

Son pouvoir réfringent est considérable; il est insoluble dans l'eau; l'essence de térébenthine le décompose immédiatement.

Le phosphure d'hydrogène liquide est un des corps les plus inflammables que l'on connaisse. Il s'enflamme spontanément au contact de l'air et brûle avec une flamme des plus éclatantes.

Exposé à l'influence de la lumière, il se transforme en phosphure gazeux et en phosphure solide :

$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3.$$

Ce dédoublement du phosphure d'hydrogène liquide se produit dans un grand nombre de circonstances, et constitue l'une de ses propriétés les plus importantes. Il se manifeste sous l'influence de corps très-différents, tels que l'acide chlorhydrique, l'essence de térébenthine, l'alcool, certaines matières pulvérulentes, etc. Ces corps n'agissent en général que par leur présence, et sous ce rapport le phosphure d'hydrogène liquide pourrait être comparé à l'eau oxygénée.

La plus faible trace de phosphure liquide qui se mêle avec les gaz combustibles, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le cyanogène, le gaz oléfiant, etc., leur communique, comme au gaz hydrogène phosphoré lui-même, la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air : le phosphure liquide brûle seul d'abord, et développe en brûlant assez de chaleur pour que les gaz combustibles avec lesquels il est mêlé puissent eux-mêmes s'enflammer au contact de l'oxygène ou de l'air.

ANALYSE.

On introduit sous une cloche pleine de mercure une ampoule remplie de phosphure d'hydrogène liquide dont on a déterminé le poids en pesant l'ampoule avant et après l'introduction du liquide.

L'ampoule étant brisée, la vapeur du phosphure liquide remplit la cloche et se décompose complétement, par l'action de la lumière, en phosphure gazeux et en phosphure solide, en ayant soin d'élever de temps en temps la température jusqu'à 100°. On trouve ainsi que 100 parties de phosphure liquide produisent 61,8 de phosphure gazeux et 38,2 de phosphure solide. Connaissant la composition de ces deux phosphures, il est facile d'en déduire par le calcul la formule PhH^2 pour le phosphure liquide.

PRÉPARATION.

Le phosphure d'hydrogène liquide est préparé en décomposant par l'eau le phosphure de calcium, et recueillant dans un récipient convenablement refroidi le liquide mêlé au gaz qui se dégage.

Le phosphure de calcium s'obtient en faisant passer du phosphore en vapeurs sur de la chaux portée au rouge. Quand on veut préparer une quantité considérable de ce produit, on se sert d'un grand creuset A au

fond duquel est placé un petit creuset de porcelaine B contenant du phosphore et recouvert d'une grille de terre sur laquelle sont entassés des fragments de chaux vive (*fig.* 328). Le grand creuset est posé dans un fourneau à double grille au moyen duquel on peut d'abord chauffer au rouge toute la masse de chaux et vaporiser le phosphore en approchant quelques charbons de la partie inférieure du creuset.

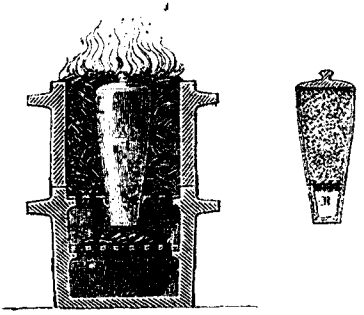


Fig. 328.

Il se forme ainsi un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux, qui constitue ce que l'on appelle le *phosphure de chaux*. Le phosphate de chaux qui accompagne le phosphure de calcium ne joue aucun rôle dans l'action de l'eau sur le phosphure de chaux.

L'expérience se fait dans l'appareil suivant (*fig.* 329).

Le flacon A est rempli aux trois quarts d'eau ; on le place dans un

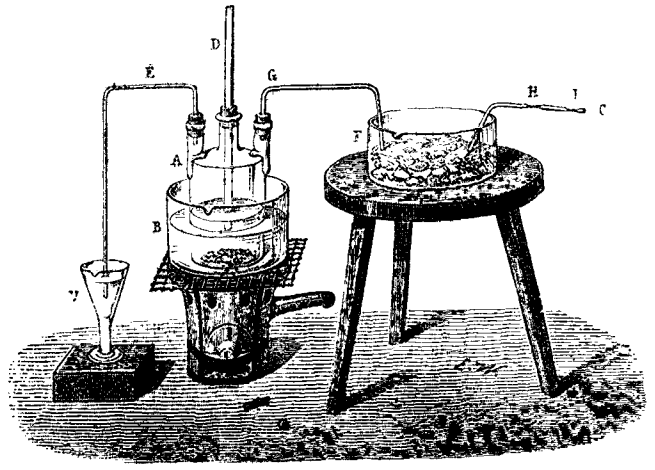


Fig. 329.

bain-marie B ; on bouche d'abord en C le tube dans lequel doit se condenser le phosphure d'hydrogène liquide, et l'on introduit par le large tube de verre D deux ou trois morceaux de phosphure de chaux.

Lorsqu'on élève la température du bain-marie à 60° environ, le phosphure d'hydrogène se dégage, déplace par le tube E l'air contenu dans le flacon ; quand l'air a été complétement chassé, on débouche le tube en C, et le phosphure d'hydrogène, venant s'engager dans le tube condensa-

teur, se dépose sous la forme d'un liquide incolore dans la partie du tube placée dans le réfrigérant F.

Cette opération dure environ 20 minutes; elle consomme 30 ou 40 grammes de phosphure de chaux. Lorsqu'elle est achevée, une grande quantité de gaz se dégage du tube E plongé dans le verre V, rempli d'eau, et on trouve dans le tube condensateur du phosphure liquide, mélangé à une certaine quantité de glace qui provient de la congélation de l'eau entraînée par le dégagement du gaz.

Il faut alors boucher le tube à l'extrémité C; on fait fondre avec la main la glace qui s'est formée dans le tube, et en l'inclinant légèrement on fait rendre le phosphure liquide dans les petites ampoules qu'on a soufflées de H en I. Ces ampoules sont ensuite fermées en dirigeant le dard du chalumeau sur les parties effilées.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE. Ph^2H.

Ph^2.....	775,00.....	98,41
H.....	12,50.....	1,59
	787,50	100,00

Le phosphure d'hydrogène solide est d'un beau jaune, et répand une faible odeur de phosphore; il devient rouge quand il reste exposé à la lumière, ne luit pas dans l'obscurité, et ne s'enflamme dans l'air qu'à la température de 160°; chauffé à l'abri de l'oxygène, il peut supporter une température de 175° sans se décomposer; une chaleur plus forte le décompose en dégageant de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool; mais il se dissout peu à peu dans l'eau, sous l'influence de la radiation solaire, en dégageant de l'hydrogène et se transformant en acide phosphorique.

Le phosphure d'hydrogène solide est décomposé par les alcalis, et produit de l'oxyde de phosphore, de l'hydrogène libre, de l'hydrogène phosphoré gazeux et des hypophosphites. Il détone lorsqu'on le chauffe avec du chlorate de potasse, de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde d'argent. Il réduit les dissolutions des sels d'argent et de cuivre en formant de l'acide phosphorique et de l'eau. Il s'enflamme, quand il est sec, au contact de l'acide azotique concentré.

ANALYSE.

La composition du phosphure d'hydrogène solide est déterminée en chauffant un poids connu de ce corps avec du cuivre très-divisé qui s'empare du phosphore et laisse dégager l'hydrogène.

On peut doser directement le phosphore à l'état de phosphate de plomb en traitant un poids connu de phosphure solide par l'acide azotique en présence d'un excès d'oxyde de plomb.

PRÉPARATION.

Le phosphure d'hydrogène solide peut être préparé en abandonnant sur l'eau des éprouvettes qui contiennent du phosphure d'hydrogène gazeux spontanément inflammable ; mais ce corps est obtenu avec plus de facilité en faisant arriver lentement dans des cloches remplies de phosphure d'hydrogène gazeux un mélange de chlore et d'acide carbonique. L'acide carbonique est employé seulement pour étendre le chlore et rendre son action sur l'hydrogène phosphoré moins énergique. (M. Le Verrier.)

On prépare encore le phosphure d'hydrogène solide, en faisant arriver dans de l'acide chlorhydrique le gaz spontanément inflammable qui prend naissance par l'action du phosphore sur les alcalis hydratés ou par celle de l'eau sur le phosphure de chaux. Cette réaction se comprend facilement ; en effet, le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable contient du phosphure d'hydrogène liquide, et ce corps, en présence de l'acide chlorhydrique, se décompose en phosphure gazeux et en phosphure solide. (M. Paul Thenard.)

Le résidu jaune verdâtre, insoluble, qu'on obtient en traitant directement du phosphure de chaux par un excès d'acide chlorhydrique étendu, est aussi du phosphure d'hydrogène solide.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (HYDROGÈNE PHOSPHORÉ). PhH^3.

Ph.....	387,50.....	91,18.....	1 vol.
H^3.....	37,50.....	8,82.....	6 vol.
	425,00	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Ce phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliacée très-fétide et caractéristique. Sa densité est 1,185.

L'eau dissout un huitième environ de son volume d'hydrogène phosphoré. Ce gaz est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

L'hydrogène phosphoré est très-combustible ; toutefois, lorsqu'il est pur, il faut porter sa température à 100° environ pour qu'il brûle au contact de l'air : mêlé à de la vapeur de phosphure d'hydrogène PhH^2, il s'enflamme spontanément à l'air, et chaque bulle qui arrive à la surface du mercure ou de l'eau brûle avec une légère explosion, en produisant une couronne de fumée qui s'élève dans l'air en s'élargissant souvent avec régularité (*fig.* 330). Le produit de la combustion consiste en eau et en acide phosphorique.

Lorsqu'on enflamme de l'hydrogène phosphoré contenu dans une éprouvette, le refroidissement causé par les parois du verre rend la com-

bustion incomplète, et l'air ne se mêlant d'ailleurs que lentement avec le gaz combustible, il se forme sur les parois de l'éprouvette un dépôt jaune de phosphore divisé ou d'oxyde de phosphore.

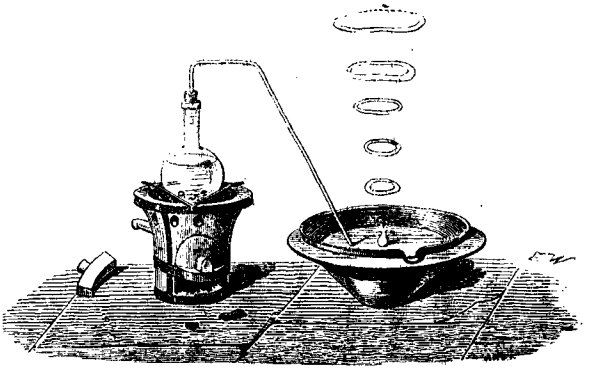


Fig. 330.

Lorsqu'on mêle à l'hydrogène phosphoré de très-petites quantités de bi-oxyde d'azote, on lui communique la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. (M. GRAHAM.) Ce phénomène peut être expliqué en admettant que le bi-oxyde d'azote, au moment où il absorbe l'oxygène de l'air, élève assez la température de l'hydrogène phosphoré pour le rendre inflammable.

L'hydrogène phosphoré qui contient une faible quantité de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide brûle avec un éclat très-vif lorsque quelques bulles sont introduites dans un flacon rempli d'oxygène. Cette combustion est une des plus éclatantes que l'on connaisse.

Le chlore décompose l'hydrogène phosphoré avec dégagement de chaleur et de lumière. Cette expérience doit être faite avec prudence, car si l'on introduisait le chlore trop rapidement dans l'hydrogène phosphoré, l'éprouvette qui le renferme pourrait être brisée avec détonation. L'expérience suivante permet de décomposer l'hydrogène phosphoré par le chlore avec production de lumière au milieu de l'eau.

Dans un grand flacon à deux tubulures B (*fig.* 331), rempli aux 5/6 d'eau saturée de chlore, on fait arriver par le tube abducteur D un fort courant de ce gaz produit par le ballon A où se trouve un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse ; le tube abducteur D doit avoir son extrémité recourbée en forme de crochet ; à une petite distance au-dessus de cette extrémité recourbée est placé un autre tube abducteur E par lequel se dégage de l'hydrogène phosphoré qui prend naissance dans le ballon C. Par cette disposition les deux gaz se rencontrent : la combustion se manifeste dans l'eau et l'excès de gaz s'échappe par le tube F. (M. LERAS.)

Suivant les proportions de chlore employées, il se produit, en même temps que de l'acide chlorhydrique, du phosphore libre, du protochlorure de phosphore $PhCl^3$ et du perchlorure $PhCl^5$:

$$3PhH^3 + 17Cl = 9HCl + PhCl^3 + PhCl^5 + Ph.$$

Le gaz hydrogène phosphoré, qui n'est pas décomposé par l'oxygène à

la pression ordinaire, brûle avec vivacité lorsqu'on vient à diminuer la pression. (HOUTON-LABILLARDIÈRE.)

L'hydrogène phosphoré s'unit à volumes égaux avec l'acide iodhydri-

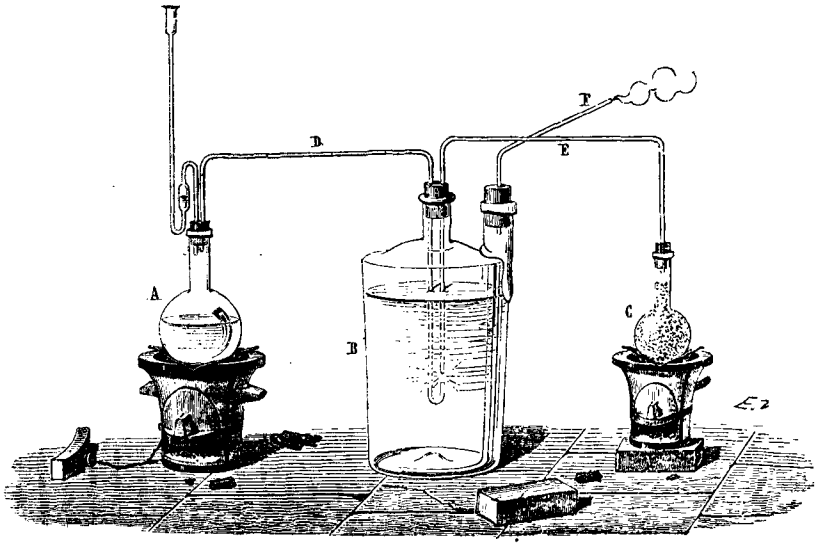


Fig. 331.

que, et forme ainsi des cristaux décomposables par l'eau. Ces cristaux sont des prismes droits à base carrée, terminés par des faces perpendiculaires aux arêtes.

L'*iodhydrate d'hydrogène phosphoré* n'est pas altéré à la chaleur rouge, mais il peut s'enflammer quand on le chauffe au contact de l'air. L'alcool anhydre le décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré. Les acides concentrés le détruisent ; l'acide sulfurique donne dans ce cas de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique, et un dépôt de soufre, de phosphore et d'iode. Les corps oxydants, comme l'acide azotique, l'acide iodique, les chlorates, décomposent l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré avec déflagration ou inflammation. Mais les acides chlorhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, sont sans action sur lui. Avec l'ammoniaque il donne de l'iodhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène phosphoré.

Ce corps peut être préparé directement en mettant en présence l'acide iodhydrique et l'hydrogène phosphoré. Mais il vaut mieux soumettre à la distillation un mélange grossier d'iode, de phosphore granulé, et de fragments de verre, qu'on a humectés d'une petite quantité d'eau. On obtient ainsi une croûte cristalline jaunâtre qui se condense dans le col de la cornue et qui passe dans le récipient quand on la chauffe légèrement. Ce produit devient incolore quand on le purifie par une seconde distillation.

Cette combinaison peut servir à déterminer l'équivalent du gaz hydro-

gène phosphoré. En la considérant comme un sel neutre dans lequel l'hydrogène phosphoré joue le rôle de base, on est conduit à représenter l'équivalent de ce gaz par 4 volumes. C'est, en effet, cette quantité qui s'unit à 4 volumes ou 1 équivalent d'acide iodhydrique. Dans cette hypothèse, la formule PhH^3,HI correspond à la formule AzH^3,HI qui représente l'iodhydrate d'ammoniaque.

L'hydrogène phosphoré peut aussi se combiner directement avec l'acide bromhydrique. Le *bromhydrate d'hydrogène phosphoré* est obtenu en cristaux volumineux en faisant passer du bromure de silicium dans une éprouvette pleine d'hydrogène phosphoré et placée sur le mercure. Il faut y introduire de temps en temps une petite quantité d'eau ; de cette manière le bromure de silicium dégage lentement de l'acide bromhydrique en se décomposant, et cet acide se combine peu à peu avec l'hydrogène phosphoré. Les cristaux ainsi préparés sont décomposés par l'eau ; ils attirent l'humidité de l'air. Ils s'enflamment quand on les chauffe au contact de l'air. Leur composition est représentée par la formule PhH^3,HBr.

Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de former une combinaison entre l'acide chlorhydrique et l'hydrogène phosphoré.

Quand on fait passer de l'hydrogène phosphoré sur des oxydes métalliques chauffés, il se forme de l'eau et l'on obtient des phosphates mêlés de métaux réduits ou de phosphures métalliques.

Plusieurs chlorures métalliques, tels que les perchlorures d'étain, d'antimoine, de titane, se combinent avec l'hydrogène phosphoré ; l'eau décompose ces combinaisons et en dégage un gaz qui ne s'enflamme pas à l'air. Si l'on remplace l'eau par l'ammoniaque liquide, la décomposition est accompagnée d'un dégagement de chaleur assez considérable pour que l'hydrogène phosphoré devenu libre s'enflamme au contact de l'air. En opérant cette dernière décomposition dans une éprouvette placée sur le mercure, et en attendant quelques instants pour que le gaz dégagé par l'action de l'ammoniaque se refroidisse, on reconnaît que ce gaz cesse d'être inflammable au contact de l'air. D'une autre part, lorsqu'on projette dans une petite quantité d'eau du chlorure de titane saturé de gaz hydrogène phosphoré, la température s'élève au moment de la décomposition, et le gaz s'enflamme en se dégageant. L'hydrogène phosphoré isolé par l'eau des composés précédents est identique avec celui qu'en sépare l'ammoniaque ; l'inflammation du gaz au contact de l'air est uniquement due à l'élévation de la température qui a lieu au moment où le gaz devient libre.

Le gaz hydrogène phosphoré est complétement absorbé par les dissolutions de cuivre, de plomb, d'argent, etc. ; lorsqu'il est mêlé d'hydrogène, ce dernier gaz forme un résidu dont le volume indique le degré de pureté de l'hydrogène phosphoré.

ANALYSE.

De nombreuses expériences faites sur l'hydrogène phosphoré ont prouvé que 1 volume de ce gaz contient 1 volume 1/2 d'hydrogène.

Gay-Lussac et Thenard sont arrivés les premiers à ce résultat en démontrant que 1 volume d'hydrogène phosphoré décomposé par le chlore donne 3 volumes d'acide chlorhydrique, et l'on sait que cet acide est formé de volumes égaux d'hydrogène et de chlore unis sans condensation.

Le potassium, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent le phosphure d'hydrogène gazeux sous l'influence de la chaleur, absorbent le phosphore, et dégagent 1 volume 1/2 d'hydrogène pour chaque volume de gaz décomposé. C'est le cuivre qui est ordinairement employé pour faire cette analyse.

Le gaz est obligé de passer à travers un premier tube AB (*fig.* 332), rempli de cuivre chauffé au rouge; le gaz est décomposé, le cuivre s'empare du phosphore, et l'hydrogène devient libre. Ce dernier gaz traverse

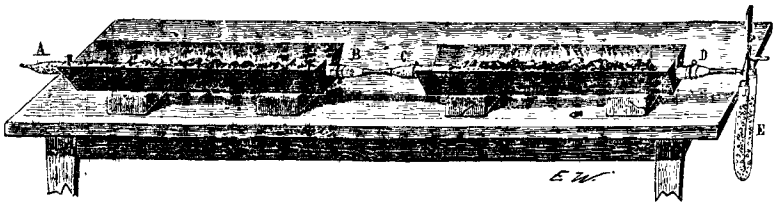


Fig. 332.

alors un second tube CD chauffé au rouge, et rempli d'oxyde de cuivre. Il se forme de l'eau qui se condense dans un tube E rempli de ponce sulfurique. Le premier tube AB a été pesé avant l'expérience : il est pesé après ; l'augmentation de poids donne la quantité de phosphore. L'augmentation de poids du tube E contenant de la ponce sulfurique fait connaître la quantité d'eau formée, d'où l'on déduit le poids de l'hydrogène contenu dans l'hydrogène phosphoré. On a trouvé ainsi que ce gaz est composé de :

Phosphore.....	91,18
Hydrogène.....	8,82
	100,00

Ces résultats sont confirmés par le calcul. On sait, en effet, que 1 volume d'hydrogène phosphoré contient 1 volume 1/2 d'hydrogène ; si l'on retranche de la densité du phosphure d'hydrogène 1,1850, une fois et demie la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire 0,1038, le reste 1,0812 exprime la quantité de phosphore contenu dans 1 volume d'hydrogène phosphoré. Ce nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur de phosphore.

Ainsi, 1 volume d'hydrogène phosphoré est formé de 1 volume 1/2 d'hydrogène, et de 1/4 de volume de vapeur de phosphore.

L'équivalent de ce gaz étant représenté par 4 volumes, on voit qu'il contient 6 volumes d'hydrogène ou 3 équivalents, et 1 volume de vapeur de phosphore correspondant à 1 équivalent Ph; sa formule est donc PhH^3.

PRÉPARATION.

L'hydrogène phosphoré gazeux est obtenu à l'état de pureté en décomposant le phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique.

Cette préparation se fait à l'aide d'un flacon à deux tubulures, qui contient de l'acide chlorhydrique ; on y fait tomber les morceaux de phosphure par un large tube de verre. L'air qui reste dans le flacon pourrait occasionner des explosions en réagissant sur le phosphure d'hydrogène ; aussi doit-on commencer par faire passer de l'acide carbonique dans le flacon pour en chasser complétement l'air.

L'appareil représenté figure 333 sert pour préparer l'hydrogène phos-

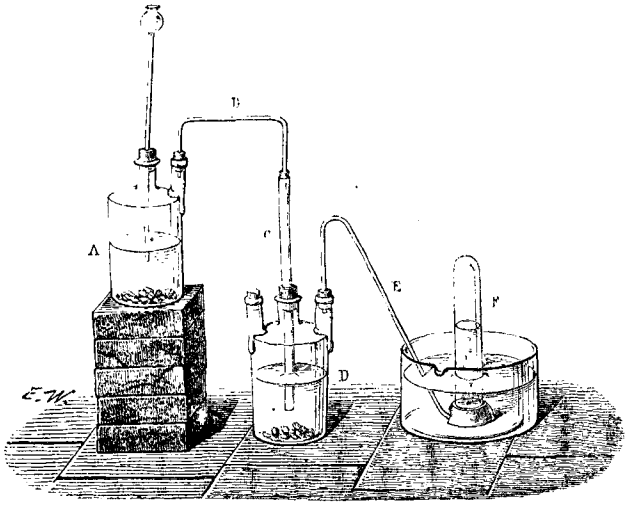


Fig. 333.

phoré pur. Le flacon A sert à produire de l'acide carbonique : on le met en communication avec le flacon D au moyen du tube B. On n'introduit le phosphure de calcium par le tube C que lorsque l'air a été chassé du flacon. L'hydrogène phosphoré, en se dégageant, déplace l'acide carbonique et arrive bientôt à l'état de pureté dans l'éprouvette F par le tube abducteur E. (M. Paul Thenard.)

L'hydrogène phosphoré peut être obtenu en faisant bouillir, jusqu'à cessation de précipité, un mélange de 100 grammes sulfate de cuivre, 500 eau distillée et 20 phosphore. Il se produit une poudre gris noi-

râtre, qui n'est autre chose qu'un mélange de phosphure et de phosphate de cuivre. Il faut laver rapidement cette poudre à l'eau bouillante et l'introduire dans un ballon, avec une dissolution de cyanure de potassium au dixième. Ce liquide soumis à l'ébullition dégage immédiatement de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Le phosphure de cuivre, en présence du cyanure de potassium, forme du cyanure de cuivre et du phosphure de potassium; ce dernier sel en présence de l'eau, donne de l'hypophosphite de potasse et du phosphure d'hydrogène.

(M. Bœttger.)

On prépare encore l'hydrogène phosphoré :

1° En chauffant dans une petite cornue de verre de l'acide phosphoreux sirupeux, ou de l'acide hypophosphoreux ;

2° En chauffant dans un ballon de verre des boulettes faites avec de petits fragments de phosphore entourés de chaux éteinte et humectée de manière à former une pâte un peu consistante ; l'eau est décomposée : il se forme de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène libre et de l'hypophosphite de chaux. Comme l'hydrogène phosphoré qui se produit est spontanément inflammable, on doit laisser dans l'intérieur du ballon le moins possible d'air, pour éviter qu'il ne se forme un mélange détonant. Après avoir introduit quelques boulettes de phosphore et de chaux dans le ballon, on le remplit ensuite aux deux tiers avec de la chaux éteinte ;

3° En traitant par l'eau le phosphure de chaux. Il suffit de jeter dans l'eau des morceaux de phosphure de chaux (*fig.* 334) pour que la réaction se produise immédiatement; de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable se dégage ;

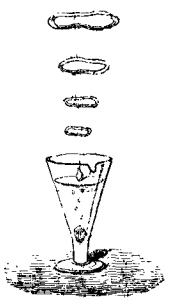


Fig. 334.

4° En faisant chauffer du phosphore avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude.

Les trois dernières préparations indiquées donnent un gaz spontanément inflammable, c'est-à-dire mêlé de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide; mais si, dans la dernière, on emploie une dissolution alcoolique de potasse ou de soude, le gaz ne s'enflamme plus à l'air.

Nous donnerons maintenant la théorie de la production de l'hydrogène phosphoré dans les différentes circonstances que nous venons d'indiquer, et nous dirons comment ce gaz se trouve ordinairement mélangé à de l'hydrogène libre et à du phosphure d'hydrogène liquide.

1° Le meilleur moyen de préparer l'hydrogène phosphoré pur est de traiter le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique. Le phosphure d'hydrogène liquide PhH^2, qui résulte de la décomposition du phosphure de calcium par l'eau, se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique en phosphure solide et en hydrogène phosphoré :

$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3.$$

L'acide chlorhydrique que l'on ajoute a pour effet de déterminer la décomposition du phosphure d'hydrogène liquide, et de saturer la chaux qui s'est formée dans l'action de l'eau sur le phosphure de calcium.

2° Le gaz obtenu en chauffant l'acide phosphoreux ou l'acide hypophosphoreux est de l'hydrogène phosphoré contenant souvent de l'hydrogène libre et du phosphure d'hydrogène liquide. Pour expliquer la production de ces différents corps, nous prendrons pour exemple l'acide phosphoreux ; ce que nous dirons pour cet acide sera applicable à l'acide hypophosphoreux. Sous l'influence de la chaleur, les deux éléments de l'eau réagissent sur l'acide phosphoreux : l'oxygène transforme une certaine quantité de cet acide en acide phosphorique, une partie de l'hydrogène de l'eau se dégage à l'état de liberté, et l'autre se combine avec le phosphore provenant de la décomposition de l'acide phosphoreux.

3° Si, au lieu de traiter le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique, on le met en contact avec l'eau pure, il se dégage de l'hydrogène phosphoré contenant de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène liquide qui rend le gaz spontanément inflammable ; on constate en outre la production du phosphure d'hydrogène solide et d'une quantité considérable d'hypophosphite de chaux. On peut expliquer facilement la production de ces différents corps.

Dans l'action de l'eau sur le phosphure de chaux, il se forme d'abord une certaine quantité de phosphure d'hydrogène liquide PhH^2; mais ce corps, en présence de la chaux en excès, éprouve une série de décompositions simultanées qui peuvent être représentées par les formules suivantes :

$$4PhH^2 + CaO + HO = CaO,PhO + 3PhH^3 ;$$
$$PhH^2 + CaO + HO = CaO,PhO + H^3 ;$$
$$5PhH^2 \ldots\ldots\ldots\ldots = Ph^2H \ldots + 3PhH^3.$$

Enfin le phosphure d'hydrogène solide peut lui-même, en présence des alcalis, produire des hypophosphites et du phosphure d'hydrogène liquide :

$$CaO + Ph^2H + HO = CaO,PhO + PhH^2.$$

Il est donc facile de comprendre que le phosphure de calcium, dans son contact avec l'eau, puisse produire du phosphure d'hydrogène solide Ph^2H, du phosphure liquide PhH^2, du phosphure gazeux PhH^3, de l'hydrogène libre et enfin de l'hypophosphite de chaux.

4° Les alcalis caustiques, la chaux, la baryte, etc., chauffés avec du phosphore et de l'eau, produisent de l'hydrogène phosphoré qui se trouve mélangé à de l'hydrogène et à du phosphure d'hydrogène liquide. Il se forme encore de l'acide hypophosphoreux qui reste uni à la base.

Dans cette réaction, l'eau est décomposée ; ses deux éléments se combinent avec le phosphore pour former de l'acide hypophosphoreux et du phosphure d'hydrogène. Une partie de l'hydrogène peut même se

dégager à l'état libre : c'est ce qu'expriment les formules suivantes :

$$Ph + HO + KO = KO,PhO + H;$$
$$3Ph + 2HO + 2KO = 2(KO,PhO) + PhH^2;$$
$$4Ph + 3HO + 3KO = 3(KO,PhO) + PhH^3$$

La proportion d'hydrogène libre qui se trouve dans l'hydrogène phosphoré préparé par cette méthode, et qui augmente surtout à la fin de l'opération, peut même provenir de la décomposition des hypophosphites : on sait, en effet, que ces sels se décomposent par l'ébullition en produisant des phosphates et de l'hydrogène :

$$MO,PhO + 6HO = MO,2HO,PhO^5 + 4H.$$

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC L'AZOTE.

AZOTURE DE PHOSPHORE. $PhAz^2$.

Ph.....	387,50.....	52,54
Az^2.....	350,00.....	47,46
	737,50	100,00

Ce composé a été découvert et étudié par M. H. Rose.

PROPRIÉTÉS.

L'azoture de phosphore se présente sous la forme d'une poudre blanche, inaltérable à l'air, infusible et indécomposable par la chaleur. Calciné au rouge au contact de l'air ou de l'oxygène, il se transforme lentement en acide phosphorique. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le chlore sec, le soufre en vapeurs, n'exercent aucune action sur l'azoture de phosphore. L'hydrogène le décompose lentement au rouge ; il se forme de l'ammoniaque et du phosphore qui est mis en liberté.

Certains métaux, le platine, par exemple, se changent en phosphures quand ils sont chauffés avec l'azoture de phosphore.

La potasse et la baryte hydratées forment avec ce corps des phosphates et en dégagent de l'ammoniaque, à l'aide de la chaleur. L'azoture de phosphore produit aussi des phosphates lorsqu'il est fondu avec les carbonates alcalins.

L'acide sulfurique bouillant l'oxyde ; il en est de même de l'acide azotique. L'azoture de phosphore détone quand il est chauffé avec les azotates.

L'acide sulfhydrique forme avec lui une combinaison volatile, d'une couleur jaune pâle.

ANALYSE.

On détermine la composition de l'azoture de phosphore en le chauffant avec du cuivre métallique qui s'empare du phosphore et met l'azote

en liberté. Le phosphore peut être dosé directement à l'état de phosphate de plomb en traitant par l'acide azotique un mélange d'azoture de phosphore et d'oxyde de plomb en excès.

PRÉPARATION.

On prépare l'azoture de phosphore en calcinant dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène, du chlorure de phosphore ammoniacal : il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène, et l'azoture de phosphore reste comme produit fixe :

$$PhCl^3,5AzH^3 = PhAz^2 + 3(AzH^3,HCl) + H^3.$$

Le sel ammoniac est enlevé par des lavages à l'eau bouillante.

L'expérience peut être faite dans l'appareil que nous avons indiqué pour la préparation du phosphore amorphe.

Le chlorure de phosphore ammoniacal est introduit dans la cornue

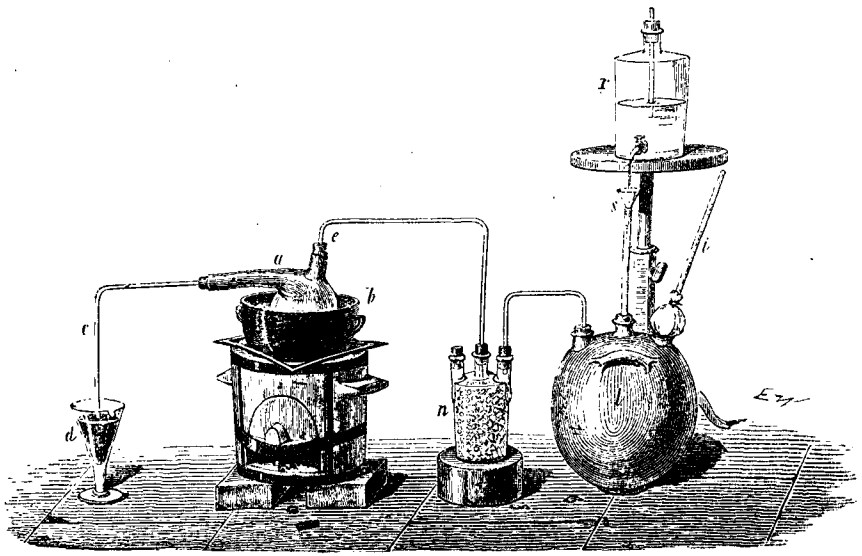


Fig. 335.

tubulée *a* (*fig.* 335), placée sur le bain de sable *b*. Un courant continu d'acide carbonique arrive dans la cornue par la tubulure *e;* il est dégagé de la tourille *l*, où se trouve de la craie qui peut être tenue en suspension dans l'eau, à l'aide d'un agitateur *i;* un filet d'acide sulfurique s'écoule du vase *r* dans le tube *s* qui pénètre jusqu'au fond de la tourille; l'acide carbonique produit est desséché, dans un flacon *n* rempli de ponce sulfurique, avant de passer sur le composé phosphoré; le col de la cornue porte un tube *c* plongeant dans le mercure que contient le verre *d*.

L'azoture de phosphore se forme encore par l'action de la chaleur sur

le perchlorure de phosphore ammoniacal. (MM. Wœhler et Liebig.)

Il peut aussi être préparé en mélangeant intimement dans un mortier du pentasulfure de phosphore pulvérulent avec du sel ammoniac; le mélange est introduit dans une cornue non tubulée que l'on chauffe avec une bonne lampe à gaz. Il se dégage d'abord de l'acide chlorhydrique, et un peu d'hydrogène sulfuré; puis il se sublime successivement du sel ammoniac et du sulfhydrate d'ammoniaque, et il reste pour résidu une masse jaunâtre et très-légère, qui constitue le phosphure d'azote mélangé encore avec du sel ammoniac. Pour l'en débarrasser, il doit être pulvérisé avec soin et chauffé jusqu'à ce que le sel ammoniac soit entièrement volatilisé.

Le phosphure d'azote peut encore être obtenu en chauffant à plusieurs reprises un mélange de phosphore amorphe, de fleurs de soufre en excès et de chlorhydrate d'ammoniaque. Le phosphure d'azote ainsi obtenu est une poudre jaunâtre insoluble dans l'eau. Il n'est pas attaqué par l'acide azotique fumant. Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'ammoniaque en abondance. L'hydrogène sulfuré le décompose au rouge, en sulfure de phosphore et en ammoniaque. Chauffé avec du zinc jusqu'au point de fusion de ce métal, il laisse dégager de l'ammoniaque; ce qui prouve que ce produit renferme de l'hydrogène au nombre de ses éléments. En effet, d'après des analyses nombreuses, sa composition est représentée par la formule $PhAz^2H$. (M. Pauli.)

D'après Gerhardt, le composé décrit par M. H. Rose, sous le nom d'azoture de phosphore, contiendrait de l'hydrogène et serait un mélange de *biphosphamide*, $AzPhO^2$, de *phospham*, Az^2HPh, et d'un composé chloré particulier, qu'il n'a point isolé, mais que l'eau décompose en *phosphamide*, $Az^2H^3PhO^2$, et en chlorhydrate d'ammoniaque.

CHLOROPHOSPHURE D'AZOTE. $Ph^3Az^2Cl^5$.

Ce composé se forme dans l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore; en traitant par l'éther le produit de cette réaction, on ne dissout que le chlorophosphure d'azote qu'on peut ensuite faire cristalliser. Ce même composé se produit aussi en distillant un mélange de 1 partie de perchlorure de phosphore et de 2 parties de sel ammoniac. On peut le purifier en le rectifiant avec de l'eau; il est entraîné par la vapeur d'eau, et il ne reste plus qu'à le dessécher.

Le chlorophosphure d'azote est un corps solide, qui cristallise en prismes rhomboïdaux. Il fond à 110° et bout à 240°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine.

Le chlorophosphure d'azote ne contient pas d'hydrogène; il a été représenté par la formule $Ph^3Az^2Cl^5$ (MM. Wœhler et Liebig), ou par la formule $Ph^3Az^2Cl^3$ (M. Gladstone).

En traitant ce composé par une dissolution de potasse, il se forme du

chlorure de potassium et un sel particulier formé par un acide contenant du phosphore, de l'azote et de l'oxygène. La composition de cet acide correspond à la formule Ph^2AzO^5; il est tribasique; on peut l'obtenir à l'état de liberté en décomposant par l'acide chlorhydrique le sel qu'il forme avec l'oxyde d'argent. Il forme, avec les sels de fer au maximum, un précipité brun jaune soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans les acides faibles, ce qui le distingue du phosphate de fer. (M. GLADSTONE.)

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE.

Le chlore s'unit au phosphore en deux proportions pour former le protochlorure de phosphore $PhCl^3$ et le perchlorure de phosphore $PhCl^5$.

Le chlore se combine directement avec le phosphore libre ou en dissolution dans le sulfure de carbone.

Quand on fait arriver du chlore dans du sulfure de carbone saturé de phosphore et qu'on refroidit convenablement la dissolution, on obtient des cristaux blancs de chlorure de phosphore. Mais si l'on jette un morceau de phosphore dans du sulfure de carbone saturé de chlore, il se produit une réaction très-vive, et le mélange s'enflamme. (M. CORENWINDER.)

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^3$.

Ph	387,50.....	22,57.....	1 vol.
Cl^3	1329,60.....	77,43.....	6 vol.
	1717,10	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Ce corps est liquide, incolore; il fume à l'air; son odeur est vive et irritante; il bout à 78°.

Sa densité est 1,45, et celle de sa vapeur est 4,742.

Le protochlorure de phosphore dissout le phosphore; cette dissolution, jetée sur du papier, s'évapore rapidement et laisse un résidu de phosphore divisé qui prend feu et détermine l'inflammation du papier.

L'action de l'eau sur les deux chlorures de phosphore constitue un des points les plus importants de leur histoire.

L'eau décompose le protochlorure de phosphore, et le transforme en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux :

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

La préparation de l'acide phosphoreux est fondée sur cette réaction : il suffit d'évaporer la liqueur à sec pour obtenir de l'acide phosphoreux pur.

Le protochlorure de phosphore absorbe l'acide sulfurique anhydre; il se forme ainsi une combinaison liquide $PhCl^5,2SO^2$, qui se décompose par l'action de la chaleur en dégageant de l'acide sulfureux et en lais-

sant un résidu d'acide phosphorique. Soumise à une distillation lente à la température de 5°, cette combinaison laisse pour résidu un composé particulier que l'eau transforme en acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique. (M. H. Rose.)

ANALYSE.

On décompose par l'eau un poids connu de protochlorure de phosphore; en ajoutant à la liqueur de l'azotate d'argent, le chlore est précipité à l'état de chlorure d'argent. On peut ainsi doser directement le chlore et déterminer le phosphore par différence.

1 volume de vapeur de ce corps contient 1/4 de volume de vapeur de phosphore, et 1 volume 1/2 de chlore :

1,081 = $\frac{1}{4}$ de la densité de la vapeur de phosphore;
3,660 = 1 fois $\frac{1}{2}$ la densité du chlore.
4,741

La formule $PhCl^3$ représente donc 4 volumes de protochlorure de phosphore, ou 1 volume de vapeur de phosphore et 6 volumes de chlore.

PRÉPARATION.

Le protochlorure de phosphore est obtenu en faisant passer un courant

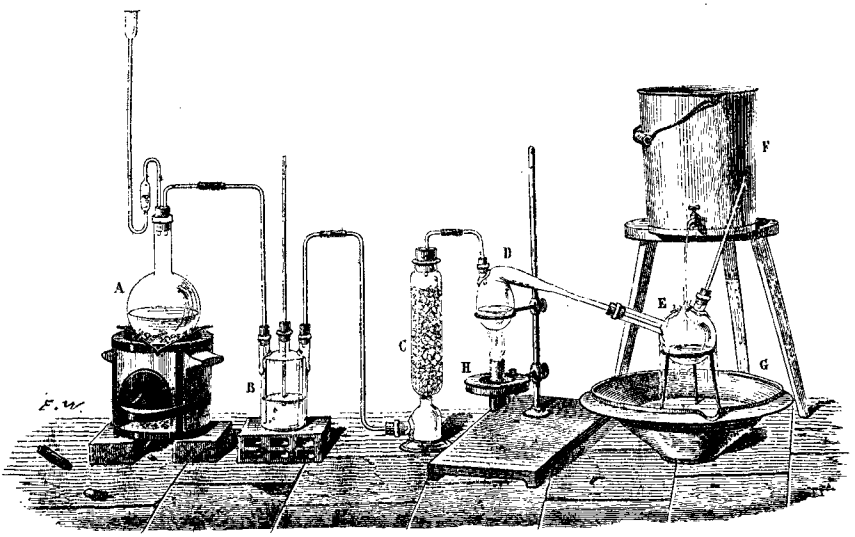


Fig. 336.

de chlore sec sur du phosphore que l'on doit toujours maintenir en grand excès. Le phosphore est introduit dans une petite cornue tubulée au fond de laquelle on a placé une couche de sable, afin de répartir uniformément la chaleur sur les parois de la cornue, et d'en prévenir la rupture.

L'expérience est disposée de la manière suivante : A (*fig* 336), est un

ballon à deux tubulures dans lequel se trouve un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse : le chlore qui s'en dégage, après avoir passé dans le flacon la veurB, et s'être desséché dans l'éprouvette C remplie de chlorure de calcium vient réagir sur le phosphore en fusion que renferme la cornue D chauffée par la lampe à double courant H. Le protochlorure de phosphore formé, est condensé dans le ballon tubulé E muni d'un tube de sûreté et refroidi par un courant d'eau qui tombe du réservoir F dans la terrine G.

La réaction se détermine à la température ordinaire, elle est accompagnée de chaleur et de lumière. On l'active en chauffant légèrement la cornue. Pour débarrasser le protochlorure de phosphore du phosphore qu'il a entraîné, on le distille à une douce chaleur dans une cornue de verre, en prenant la précaution d'opérer dans des vases parfaitement desséchés.

Il est également possible d'obtenir le protochlorure de phosphore en distillant un mélange de phosphore et de chlorure de mercure.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^5$.

Ph.....	387,50.....	14,88.....	1 vol.
Cl^5.....	2216,00.....	85,12.....	10 vol.
	2603,00	100,00 Éq. en vol.	8 vol.

Ce corps est blanc, solide et cristallin : il entre en ébullition à 148°. Soumis à une légère pression, il fond facilement et cristallise par le refroidissement en prismes incolores. Il brûle au contact de la flamme d'une bougie en donnant de l'acide phosphorique et du chlore.

Ce chlorure est décomposé par l'eau, en acide chlorhydrique et en acide phosphorique :

$$PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl.$$

Cette réaction se fait avec un dégagement de chaleur assez considérable pour qu'une partie de l'eau et du perchlorure de phosphore se volatilise.

La densité de vapeur du perchlorure de phosphore varie dans des limites assez étendues suivant la température à laquelle on la détermine. Cette densité, qui est 4,99 à 190°, descend peu à peu jusqu'à 3,650, à mesure que la température s'élève, et ne demeure constante qu'à partir de 290°. (M. Cahours.)

ANALYSE.

L'analyse du perchlorure de phosphore se fait comme celle du protochlorure.

Il existe dans un volume de vapeur de perchlorure de phosphore, *un huitième* de volume de vapeur de phosphore = 0,540 et *un volume et un*

quart de chlore = 3,050 : la formule $PhCl^5$ représente, par conséquent, *un volume* de vapeur de phosphore et *dix volumes* de chlore condensés en *huit volumes*.

Pour faire disparaître l'anomalie que présente le groupement moléculaire du perchlorure de phosphore, M. Cahours a proposé de considérer ce composé comme une combinaison de protochlorure de phosphore et de chlore. Dans cette hypothèse 1 volume de perchlorure de phosphore serait le produit de la combinaison de 1/2 volume de vapeur de protochlorure de phosphore et de 1/2 volume de chlore, et l'équivalent $PhCl^3,Cl^2$ serait formé par la combinaison de 4 volumes de protochlorure de phosphore et de 4 volumes de chlore représentant 8 volumes. Plusieurs faits semblent venir à l'appui de cette manière de voir et indiquer que dans le perchlorure de phosphore 2 équivalents de chlore sont retenus par le phosphore avec moins d'affinité que les 3 autres équivalents. On peut en effet les remplacer par du soufre, de l'oxygène, du brôme.

PRÉPARATION.

Le perchlorure de phosphore se prépare en faisant passer un courant de chlore sec dans du protochlorure de phosphore en se servant de

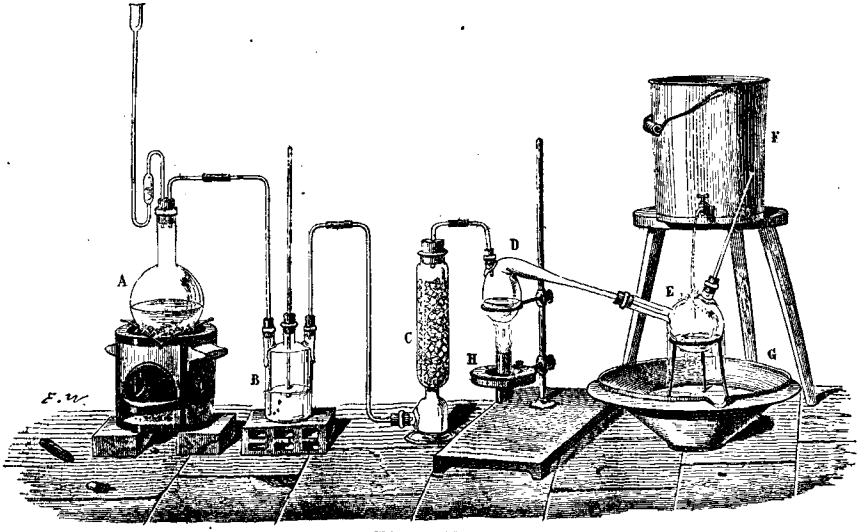


Fig. 337.

A, Ballon où est produit le chlore. — B, Flacon laveur. — C, Éprouvette remplie de chlorure de calcium. — D, Cornue en verre dans laquelle se trouve du protochlorure de phosphore. — E, Ballon destiné à condenser les vapeurs de perchlorure de phosphore. — F, Réservoir d'où s'écoule un courant d'eau froide pour rafraîchir le ballon, elle tombe dans la terrine G. — H, Lampe de Berzelius.

l'appareil précédent (*fig.* 337) ou en soumettant directement le phosphore à l'action d'un excès de chlore.

COMBINAISONS DÉRIVÉES DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

Le perchlorure de phosphore peut former un certain nombre de combinaisons dans lesquelles il entre sans se décomposer.

Quand on fait fondre un mélange de 3 parties de perchlorure de phosphore et de 1 partie de soufre, on obtient un produit liquide, incolore, bouillant vers 100°, qu'on sépare difficilement du perchlorure de phosphore et du soufre dont il peut dissoudre une grande quantité qu'il abandonne ensuite sous forme de cristaux appartenant aux deux formes du soufre. Il est immédiatement décomposé par l'eau; les produits de cette réaction paraissent être très-complexes. On a représenté ce composé par la formule S^4PhCl^5. (M. GLADSTONE.)

Il existe une combinaison d'acide sulfurique et de perchlorure de phosphore $PhCl^5,SO^3$, obtenue en faisant passer des vapeurs de perchlorure de phosphore sur du sulfate de mercure chauffé. Il se forme une autre combinaison $PhCl^5,2SO^3$, quand le sulfate de mercure est remplacé par l'acide sulfurique anhydre. Ces deux composés sont liquides; l'eau les décompose en acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique.

Le perchlorure de phosphore peut aussi se combiner directement avec l'acide phosphorique anhydre; il se forme ainsi un liquide incolore, dont la composition peut être représentée par $PhCl^5,PhO^5$.

Le perchlorure de phosphore se combine en deux proportions avec l'acide sulfureux. Le composé $PhCl^5,2SO^2$ s'obtient quand on fait agir l'acide sulfurique anhydre sur le protochlorure de phosphore; une partie du phosphore s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique. (M. H. ROSE.) Il est possible aussi de préparer ce même composé en traitant le perchlorure de phosphore par l'acide sulfureux. Le produit de cette réaction, purifié par distillation, est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, d'une densité égale à 1,667. Il entre en ébullition vers 100°. L'eau le décompose en acides sulfureux, chlorhydrique et phosphorique. Il dissout l'iode en se colorant en rouge comme le sulfure de carbone; il dissout le perchlorure de phosphore qui s'en sépare sous forme de tables carrées. Il peut absorber de l'acide sulfureux et former un nouveau composé $PhCl^5,3SO^2$, dont les propriétés sont tout à fait analogues aux précédentes.

Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide sulfurique en formant une série de produits dont le premier terme est l'*acide sulfurique chlorhydraté* $2SO^2,ClHO$; le dernier terme est de l'acide *chlorosulfurique* SO^2Cl. (M. WILLIAMSON.)

Le perchlorure de phosphore peut aussi se combiner intégralement avec les acides tungstique, arsénieux, etc. (MM. BLOCH et PERSOZ.)

Mais il existe une série de combinaisons dans lesquelles 2 équivalents

de chlore du perchlorure de phosphore sont remplacés par 2 équivalent d'un autre corps.

En soumettant le perchlorure de phosphore à l'action lente de la vapeur d'eau à la température ordinaire, on obtient le composé $PhCl^3O^2$, ou *chloroxyde de phosphore*. (M. Wurtz.)

Le *chloroxyde de phosphore* est un liquide incolore et très-limpide. Son odeur forte et irritante rappelle celle du protochlorure de phosphore. Sa densité est 1,7 à 12°; sa densité de vapeur est 5,40. Il répand des fumées blanches à l'air. Versé dans l'eau, il tombe d'abord au fond de ce liquide, et se dissout ensuite en dégageant beaucoup de chaleur et en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique :

$$PhCl^3O^2 + 3HO = 3HCl + PhO^5.$$

On détermine la composition du chloroxyde de phosphore en transformant en chlorure d'argent et en phosphate de plomb les produits de sa décomposition par l'eau.

Le chloroxyde de phosphore s'obtient facilement en abandonnant du perchlorure de phosphore dans un ballon à long col, dans lequel on introduit en même temps un tube rempli d'eau. Le perchlorure se trouve ainsi dans une atmosphère saturée d'humidité, et se transforme peu à peu en chloroxyde en dégageant de l'acide chlorhydrique :

$$PhCl^5 + 2HO = PhCl^3O^2 + 2HCl.$$

En distillant le produit de la réaction, l'acide chlorhydrique passe d'abord dans le récipient; le point d'ébullition se fixe ensuite à 110°, et le chloroxyde de phosphore distille sans altération.

Le *chlorosulfure de phosphore* a été découvert par Sérullas. Il s'obtient en soumettant le perchlorure de phosphore à l'action de l'acide sulfhydrique ; sa formule est $PhCl^3S^2$; il est liquide, plus lourd que l'eau, légèrement jaunâtre; lorsqu'on le chauffe, il devient incolore. Ce liquide réfracte fortement la lumière et bout à 128°. L'eau ne le décompose pas. Les oxydes alcalins forment avec lui des *sulfoxyphosphates* et des chlorures :

$$PhCl^3S^2 + 6NaO = (NaO)^3,PhO^3S^2 + 3NaCl.$$

Le *sulfoxyphosphate de soude* se prépare en soumettant à la distillation du chlorosulfure de phosphore traité par un excès d'une dissolution de soude caustique. On obtient par refroidissement une masse cristalline qu'on purifie facilement par plusieurs cristallisations. Ce sel se présente sous forme de lames appartenant au système rhomboédrique. Il a une réaction fortement alcaline, comme le phosphate $(NaO)^3,PhO^5$. Il perd toute son eau de cristallisation à la température de 150°.

Le chlore, le brôme et l'iode forment avec ce sel du métaphosphate de soude et du chlorure, du bromure ou de l'iodure de sodium :

$$(NaO)^3,PhO^3S^2 + 2Cl = NaO,Ph^5 + 02NaCl + S^2.$$

L'acide azotique produit aussi un phosphate et un dépôt de soufre. Les autres acides isolent l'acide sulfoxyphosphorique; mais ce corps se décompose immédiatement en acides phosphorique et sulfhydrique.

Il est facile de déterminer la composition du sulfoxyphosphate de soude en le calcinant avec un mélange de nitre et de carbonate de potasse; le soufre donne du sulfate de potasse, on le dose à l'état de sulfate de baryte. Le phosphore est dosé à l'état de phosphate de fer.

Le *sulphoxyphosphate de potasse* cristallise difficilement. Le sel de plomb est insoluble, et noircit immédiatement au contact de l'air.

En faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans du chlorure de soufre, on obtient un chlorosulfure de phosphore autre que le précédent. Ce nouveau composé est liquide, jaune, sirupeux; l'eau le décompose avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. Il peut être considéré comme une combinaison de protochlorure de soufre et d'un sulfure de phosphore particulier non isolé :

$$4S^2Cl + PhS^2 = PhS^{10}Cl^4.$$

(M. H. Rose.)

Lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac sec sur du perchlorure de phosphore, il se dégage d'abord de l'acide chlorhydrique, et il se produit ensuite un mélange de sel ammoniac et d'une substance particulière, que l'on peut appeler *chloramidure de phosphore*, et qui a pour formule $PhCl^3(AzH^2)^2$:

$$PhCl^5 + 3AzH^3 = PhCl^3(AzH^2)^2 + AzH^3,HCl + HCl.$$

Ce corps diffère du perchlorure de phosphore en ce que 2 équivalents de chlore sont remplacés par 2 équivalents d'*amidogène* AzH^2.

(Gerhardt.)

En s'appuyant sur ces différents faits, M. Cahours a été conduit à examiner l'action du perchlorure de phosphore sur quelques substances organiques volatiles. A l'aide de ce réactif, il a pu reproduire des composés chlorés, obtenus déjà par d'autres méthodes et préparer des combinaisons nouvelles : c'est ainsi qu'en distillant du perchlorure de phosphore avec les acides benzoïque, cinnamique, cuminique, etc., M. Cahours a obtenu les chlorures de benzoïle, de cinnamile, de cumyle, etc.

Le perchlorure de phosphore est donc un réactif précieux qui permet de fixer du chlore dans les combinaisons organiques.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE BROME.

PROTOBROMURE DE PHOSPHORE. $PhBr^3$.

Ce composé se produit directement par l'action du brôme sur le phosphore en excès; ces deux corps se combinent avec dégagement de cha-

leur et de lumière, et donnent un liquide jaunâtre qu'on purifie en le redistillant sur du phosphore. Ce corps est fumant, très-volatil ; il n'est pas solidifié par un froid de — 15°. L'eau le décompose en acide phosphoreux et en acide bromhydrique ; sa formule est donc $PhBr^3$.

Il peut dissoudre une certaine quantité de phosphore en restant liquide.

PERBROMURE DE PHOSPHORE. $PhBr^5$.

Cette combinaison est obtenue en faisant agir le brôme en excès sur le phosphore. Elle se présente sous la forme d'un corps solide jaune, fumant à l'air, fusible en un liquide rouge qui peut donner par refroidissement des cristaux rhomboédriques. Il est volatil à une température peu élevée ; ses vapeurs se condensent en aiguilles confuses. L'eau le décompose en acide phosphorique et en acide bromhydrique ; on peut donc le représenter par la formule $PhBr^5$.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'IODE.

Ces combinaisons ont été préparées pour la première fois par Gay-Lussac en soumettant à l'action de la chaleur des mélanges en proportions convenables de phosphore et d'iode. On purifie par distillation les produits ainsi obtenus.

En se servant du sulfure de carbone pour dissoudre le mélange de phosphore et d'iode, et en refroidissant convenablement la dissolution, on obtient ces mêmes combinaisons cristallisées. Il est plus facile de les préparer ainsi à l'état de pureté. (M. Corenwinder.)

PROTO-IODURE DE PHOSPHORE. PhI^2.

Ce composé est solide, d'un rouge clair ; il fond à 110° en donnant un liquide rouge. L'eau le décompose en formant de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux ; il se dépose en même temps une matière solide sous forme de flocons jaunes. Lorsque le proto-iodure de phosphore a été fondu avec un excès de phosphore, on obtient, en le décomposant par l'eau, un dépôt de phosphore rouge. (Berzelius.)

Le proto-iodure de phosphore se dissout dans le sulfure de carbone ; il se dépose de cette dissolution sous forme de cristaux prismatiques aplatis, d'un rouge orangé clair ; ces cristaux atteignent quelquefois 3 ou 4 centimètres de côté. En les chauffant avec une petite quantité d'eau, on obtient un dégagement très-régulier d'acide iodhydrique pur.

On peut analyser le proto-iodure de phosphore en le traitant par le

chlore en présence de l'eau. Il est ainsi transformé en acides phosphorique et iodique. Le phosphore est dosé à l'état de phosphate, et l'iode s'obtient par différence.

Le proto-iodure de phosphore se prépare en dissolvant dans le sulfure de carbone un mélange de phosphore et d'iode dans le rapport de 1 à 2 équivalents; en refroidissant la dissolution jusqu'à 0°, elle laisse déposer l'iodure cristallisé. Les cristaux sont ensuite desséchés pour leur enlever le sulfure de carbone dont ils sont imprégnés.

DEUTO-IODURE DE PHOSPHORE. PhI^3.

Ce composé est solide; il se présente sous forme de lames hexagonales confuses, d'un rouge foncé, très-solubles dans le sulfure de carbone et attirant promptement l'humidité de l'air. Il fond à 55° et cristallise par le refroidissement en prismes bien définis. A une température plus élevée, il se décompose en dégageant de l'iode.

Quand on le traite par l'eau, on obtient de l'acide phosphoreux, de l'acide iodhydrique et un dépôt floconneux d'un jaune orangé.

L'analyse du deuto-iodure de phosphore peut être faite comme celle du proto-iodure.

Il est préparé d'une manière analogue; seulement, comme il est très-soluble dans le sulfure de carbone, il est nécessaire de concentrer d'abord la dissolution dans une cornue, à l'aide de la chaleur; puis la refroidir dans un mélange de glace et de sel marin.

On a essayé d'obtenir d'autres combinaisons d'iode et de phosphore au moyen des mélanges suivants :

$$5I + 2Ph;\ 4I + Ph;\ 5I + Ph.$$

Le premier donne d'abord des cristaux de proto-iodure; la liqueur mère, concentrée convenablement, laisse déposer du deuto-iodure. Le second mélange donne d'abord des cristaux d'iode, puis du deuto-iodure. Le troisième se comporte de la même manière. On a vu que le proto-iodure laisse déposer le phosphore qu'on lui ajoute en excès; il faut donc en conclure qu'il n'existe pas d'autres combinaisons d'iode et de phosphore que celles qui viennent d'être décrites. (M. CORENWINDER.)

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC LE FLUOR.

Ce composé est un corps liquide, fumant à l'air et combustible; il est décomposé par l'eau en acide fluorhydrique et en acide phosphoreux; il est donc représenté par la formule $PhFl^3$. On l'obtient en calcinant dans un vase de platine un mélange de phosphore et de fluorure de plomb ou

de mercure. Dans cette préparation le vase de platine est fortement attaqué par le phosphore. (H. DAVY.)

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

Le phosphore produit avec le soufre plusieurs composés bien définis qui sont représentés par les formules suivantes :

Sous-sulfure Ph^2S correspondant à l'oxyde de phosphore Ph^2O ;
Protosulfure PhS correspondant à l'acide hypophosphoreux PhO ;
Trisulfure PhS^3 correspondant à l'acide phosphoreux PhO^3 ;
Pentasulfure PhS^5 correspondant à l'acide phosphorique PhO^5 ;
Persulfure PhS^{12} ne correspondant à aucun composé connu d'oxygène et de phosphore.

Ces composés ont été étudiés par Berzelius. Il est nécessaire de prendre de grandes précautions quand on les prépare, car la réaction du phosphore sur le soufre est souvent accompagnée de violentes explosions.

SOUS-SULFURE DE PHOSPHORE. Ph^2S.

Ph^2.....	775,00.....	79,48
S.....	200,00.....	20,52
	975,00	100,00

Le sous-sulfure de phosphore est liquide et incolore, de la consistance d'une huile grasse ; il fume à l'air et paraît lumineux dans l'obscurité ; il distille sans altération lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air. Il peut cristalliser par le froid.

Quand il est absorbé par des corps poreux, ou quand on le chauffe légèrement, il s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme brillante accompagnée de fumées blanches.

Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, mais ces deux liquides le décomposent peu à peu et dissolvent les produits de cette décomposition. Il est un peu soluble dans les huiles grasses et dans les huiles volatiles.

Le sous-sulfure de phosphore se décompose lentement sous l'influence de l'eau bouillante, en produisant de l'acide sulfhydrique, de l'acide phosphorique et de l'hydrogène :

$$Ph^2S + 10HO = HS + 2PhO^5 + 9H.$$

Les alcalis le décomposent en formant des sulfures et des phosphates.

PRÉPARATION.

On prépare le sous-sulfure de phosphore en chauffant au-dessous de 100° un mélange de 2 équivalents de phosphore et de 1 équivalent de

soufre. On peut aussi l'obtenir en traitant le phosphore par une dissolution alcoolique de persulfure de potassium.

PROTOSULFURE DE PHOSPHORE. PhS.

Ph.....	387,50.....	65,96
S.....	200,00.....	34,04
	587,50	100,00

Le protosulfure de phosphore est liquide, d'un jaune clair; d'une consistance huileuse; il réfracte fortement la lumière : son odeur fétide rappelle celle du chlorure de soufre. Il cristallise par le froid; il est lumineux dans l'obscurité. Il brûle facilement à l'air sous l'influence d'une température peu élevée et s'enflamme spontanément lorsqu'on le laisse tomber sur un corps poreux.

Il se conserve presque sans altération dans l'eau privée d'air; abandonné dans une atmosphère humide, il se transforme peu à peu en acides phosphorique et sulfurique hydratés: lorsqu'on le laisse exposé à l'action lente de l'air sec, dans un vase mal fermé, il produit, en se décomposant, de l'acide phosphoreux et une combinaison d'acide phosphorique et d'acide sulfurique anhydre avec l'oxyde de phosphore. En traitant cette combinaison par l'eau, on obtient de l'oxyde de phosphore sous la forme d'un précipité jaune; cette réaction permet de produire facilement de l'oxyde de phosphore hydraté. (Berzelius.)

Les alcalis forment avec le protosulfure de phosphore des sulfures et des phosphates. L'alcool, l'éther et les huiles exercent sur ce corps la même action que sur le composé précédent.

Le protosulfure de phosphore se combine avec les sulfures métalliques, et produit des sulfosels dans lesquels il se trouve dans un état isomérique particulier.

Dans l'action du protosulfure de phosphore sur différentes dissolutions métalliques, il se précipite des mélanges en proportions variables de sulfures métalliques et de combinaisons de ces sulfures avec le sulfure de phosphore. Ces précipités se décomposent lentement; une partie du phosphore passe à l'état d'acide phosphorique et il se forme des phosphates qui restent dissous à cause de l'acide libre qui existe dans la liqueur. Dans certains cas, avec les sels d'argent par exemple, il ne se précipite que des sulfures. Mais avec le cuivre on obtient du *sulfophosphate de protosulfure de cuivre* en opérant sur le protochlorure de cuivre ammoniacal; et du *sulfophosphate de deutosulfure de cuivre* en se servant du sulfate de cuivre ammoniacal. Le premier précipité est rouge, le second est brun; on doit les dessécher promptement dans le vide, car ils s'oxydent à l'air en formant de l'acide phosphorique.

PRÉPARATION.

Le protosulfure de phosphore est obtenu en chauffant au-dessous de 100° du soufre et du phosphore mélangés dans le rapport des équivalents de ces deux corps. Il se forme ainsi un liquide trouble que l'on éclaircit en le filtrant sous l'eau à travers une toile serrée.

ÉTATS ISOMÉRIQUES DU SOUS-SULFURE ET DU PROTOSULFURE DE PHOSPHORE.

Les deux sulfures de phosphore précédents, chauffés avec certains sulfures métalliques, subissent une transformation isomérique, même quand ils ne se combinent pas avec ces sulfures; de liquides qu'ils étaient d'abord, ils deviennent solides, et prennent une couleur rouge.

Le sous-sulfure de phosphore ainsi modifié ressemble beaucoup à l'oxyde de phosphore préparé par voie sèche; il est cristallin, inodore et insipide; il s'enflamme très-facilement au contact de l'air; chauffé dans l'hydrogène, il se volatilise sans entrer en fusion, à une température qui dépasse celle de l'ébullition du sous-sulfure ordinaire, mais le produit condensé est du sous-sulfure liquide : ainsi la chaleur peut ramener ce composé à son premier état.

Ce corps se combine facilement avec les sulfures métalliques, et forme avec eux des sulfosels.

On le prépare en chauffant à 100°, dans un vase où l'air ne peut pénétrer que lentement par un tube très-étroit, du carbonate de soude anhydre humecté d'une petite quantité de sous-sulfure de phosphore. La matière rougit au bout de quelque temps; lorsque sa couleur ne paraît plus changer, on laisse refroidir et l'on traite le produit par de l'eau bouillie qui abandonne le sous-sulfure modifié sous la forme d'une poudre rouge.

Le protosulfure isomérique est rouge et solide comme le précédent; pour le préparer, on chauffe dans une atmosphère d'hydrogène du sulfure de phosphore et du sulfure de manganèse obtenu par précipitation et desséché dans un courant d'acide sulfhydrique. Ces deux sulfures s'unissent sous l'influence de la chaleur. La réaction est très-vive, et il se forme une combinaison d'un jaune verdâtre; on traite ce sulfosel par l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfure de manganèse, et laisse le sulfure de phosphore modifié sous la forme d'un précipité rouge. Ce corps présente beaucoup d'analogie avec le précédent; la distillation le fait revenir à l'état de sulfure liquide.

Les deux sulfures de phosphore précédents peuvent se combiner entre eux, et former un composé ayant pour formule Ph^2S,PhS. On obtient ce corps en traitant par l'acide chlorhydrique le produit de l'action du protosulfure de phosphore sur le sulfure de zinc préparé par voie humide et bien desséché.

Ce composé est solide, rouge, inodore, insipide, inaltérable à l'air. Le

protosulfure de phosphore le dissout en se colorant en rouge ; cette dissolution, soumise à une distillation ménagée, laisse un résidu solide rouge, qui n'est autre que le même composé Ph^2S,PhS. L'action de la chaleur transforme ce corps en un liquide incolore qui est isomérique avec lui.

TRISULFURE DE PHOSPHORE. PhS^3.

Ph.....	387,50.....	39,24
S^3.....	600,00.....	60,76
	987,50	100,00

Le trisulfure de phosphore est solide, d'un jaune pâle ; il se sublime à une température moins élevée que le soufre ; il devient très-rapidement acide lorsqu'on l'abandonne à l'air humide. Il se dissout dans les alcalis caustiques, dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins ; il se précipite sans altération de ces dissolutions, quand on les sature par un acide

PRÉPARATION.

On prépare le trisulfure de phosphore en soumettant le protochlorure de phosphore à l'action de l'acide sulfhydrique :

$$PhCl^3 + 3HS = 3HCl + PhS^3.$$

(SÉRULLAS.)

Il peut encore être obtenu en unissant directement 1 équivalent de phosphore à 3 équivalents de soufre.

Le protosulfure de phosphore (modification rouge), se transforme en trisulfure de phosphore quand on le chauffe avec du soufre en quantité convenable. Ce sulfure se produit encore quand on distille avec du soufre la combinaison de sulfure de manganèse et de protosulfure de phosphore dont nous avons parlé plus haut.

PENTASULFURE DE PHOSPHORE. PhS^5.

Ph.....	387,50.....	27,93
S^5.....	1000,00.....	72,07
	1387,50	100,00

Le pentasulfure de phosphore est solide, d'un jaune pâle ; il cristallise facilement, on peut le fondre sans le décomposer ; il s'altère à l'air humide et se dissout comme les composés précédents dans les sulfures alcalins et les alcalis libres ou carbonatés.

Le protosulfure de phosphore dissout le pentasulfure à l'aide de la chaleur et le laisse cristalliser par refroidissement.

PRÉPARATION.

On obtient le pentasulfure de phosphore en combinant par voie sèche 1 équivalent de phosphore et 5 équivalents de soufre, ou en chauffant une combinaison de protosulfure de phosphore et d'un sulfure métallique avec 4 équivalents de soufre.

PERSULFURE DE PHOSPHORE. PhS^{12}.

Ph.....	387,50.....	13,83
S^{12}.....	2400,00.....	86,17
	2787,50.....	100,00

Ce sulfure est solide ; on peut l'obtenir sous forme de cristaux jaunes et brillants ; il présente beaucoup d'analogie avec les sulfures précédents. Il est préparé en dissolvant 1 partie de soufre dans 3 parties de protosulfure de phosphore ; la dissolution se fait à une douce chaleur, et l'on obtient par refroidissement des cristaux de persulfure de phosphore.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SÉLÉNIUM.

Le phosphore et le sélénium peuvent être fondus ensemble en toutes proportions. En distillant du sélénium avec un excès de phosphore, on obtient un produit solide, rouge et demi-transparent, facilement fusible, qui paraît être une combinaison à proportions définies. (Berzelius.)

ARSENIC

ÉQUIVALENT : As = 937,50.

HISTORIQUE.

Geber a connu l'arsenic. Selon cet alchimiste, l'arsenic est composé d'une matière subtile, et d'une nature analogue à celle du soufre.

Albert le Grand enseigne de préparer l'arsenic métallique en faisant fondre 1 partie d'orpiment (sulfure d'arsenic) avec 2 parties de savon.

« L'arsenic, dit Paracelse, tire toutes ses propriétés de sa nature vénéneuse. C'est un poison qui surpasse tous les autres poisons. » Ceci doit s'entendre de l'acide arsénieux, et non de l'arsenic métallique que Paracelse ne paraît pas avoir connu.

Schrœder fit connaître en 1649 un procédé pour retirer l'arsenic de l'orpiment au moyen de la chaux ou de l'acide arsénieux par l'action du charbon. Brandt et Macquer étudièrent ensuite avec soin les propriétés de l'arsenic; ce corps fut considéré par eux comme un métal. Un grand nombre de chimistes ont adopté cette dernière opinion.

PROPRIÉTÉS.

L'arsenic est un corps solide à la température ordinaire, d'un gris d'acier très-brillant quand il vient d'être volatilisé; mais il se ternit promptement au contact de l'air. Ce corps se réduit facilement en poudre ; il est sans saveur, insoluble dans l'eau ; sa texture est généralement cristalline.

L'arsenic n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire; chauffé au rouge ou projeté sur un charbon allumé, il répand une odeur alliacée très-forte et caractéristique.

La densité de l'arsenic est 5,75. Ce corps, soumis à l'action de la chaleur, se volatilise sans devenir liquide. Toutefois, on peut opérer la fusion de l'arsenic en le chauffant dans un tube métallique fermé aux deux extrémités (1).

(1) La fusion de l'arsenic ne peut pas s'opérer dans un tube de verre qui fond ordinairement avant que l'arsenic se liquéfie. M. Cloëz a obtenu la liquéfaction de l'arsenic dans des tubes de fer recouverts intérieurement d'une couche de verre. Ces tubes peuvent servir dans plusieurs expériences ; leur disposition ingénieuse permet de les préparer facilement dans les laboratoires. Pour les faire, on prend un tube de verre vert à analyse organique, que l'on entre dans l'intérieur d'un canon de fusil ouvert aux deux extrémités ; on ferme ensuite le tube aux deux bouts au moyen de la lampe d'émailleur, et

La densité de vapeur de l'arsenic est 10,39. (M. DUMAS.)

L'arsenic se volatilise vers 300° : ses vapeurs, en se condensant, donnent naissance à des rhomboèdres de l'angle de 85°,4'.

On sublime ordinairement l'arsenic en plaçant une certaine quantité de ce corps dans une cornue de grès que l'on chauffe au rouge sombre à sa partie inférieure seulement. L'arsenic se volatilise et vient se condenser sous forme de cristaux dans le dôme et dans le col de la cornue. On adapte au col un bouchon percé d'un petit trou afin que l'air extérieur ne pénètre pas trop facilement dans la cornue et n'oxyde pas l'arsenic.

L'arsenic se combine avec l'oxygène sous l'influence d'une température peu élevée, brûle dans ce gaz avec une flamme d'un bleu pâle, et produit de l'acide arsénieux, appelé improprement dans le commerce *arsenic*.

L'acide azotique dilué transforme l'arsenic en acide arsénieux; ce métalloïde, traité par l'acide azotique concentré, produit de l'acide arsénique.

Un grand nombre de corps simples se combinent directement avec l'arsenic.

L'arsenic en poudre, jeté dans un flacon rempli de chlore, s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic $AsCl^3$.

L'arsenic fondu avec l'hydrate de potasse donne une masse brune, noire à l'intérieur, composée d'arséniure de potassium et d'arsénite de potasse; ce mélange soumis à la calcination se transforme en arséniate de potasse et en arsenic; au contact de l'eau, il dégage de l'hydrogène arsénié. Quand on fait bouillir une dissolution concentrée de potasse avec de l'arsenic, il se forme de l'arsénite de potasse et de l'hydrogène se dégage.

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION.

L'arsenic se trouve quelquefois dans la nature à l'état de pureté; il est alors en masses lamellaires, ou concrétionnées, mais le plus souvent il est combiné avec différents métaux. On trouve de l'arsenic natif en gros mamelons, à Sainte-Marie-aux-Mines (Haut-Rhin).

On l'obtient en réduisant par la chaleur, dans des appareils distillatoires, l'acide arsénieux que produit le grillage des arséniures métalliques; l'arsenic vient se condenser dans des récipients.

Une partie de l'arsenic que l'on trouve dans le commerce est préparé en décomposant par la chaleur un arséniosulfure de fer naturel, appelé *mispickel*. On le calcine avec des débris de fonte ou de tôle dans des

l'on expose le double tube à l'action d'une température rouge : l'air enfermé dans le tube se dilate et fait adhérer le verre à moitié fondu contre les parois du canon de fusil. On obtient ainsi un tube métallique enduit dans son intérieur d'une couche vitreuse, pouvant supporter une température très-élevée sans se casser, et présentant les avantages des tubes de porcelaine.

cylindres de terre disposés dans un même fourneau ; l'arsenic se volatilise, tandis que le soufre est complétement retenu à l'état de sulfure de fer.

USAGES.

L'arsenic est employé pour la destruction des insectes; pour cet usage, on le réduit en poudre fine et on le recouvre avec de l'eau.

L'arsenic introduit dans l'estomac d'un animal, peut n'y déterminer des symptômes d'empoisonnement qu'au bout d'un temps assez long : on suppose dans ce cas qu'il devient vénéneux en se transformant en acide arsénieux.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE.

L'arsenic, en se combinant avec l'oxygène, forme les composés suivants :

Oxyde d'arsenic;
Acide arsénieux..... AsO^3;
Acide arsénique..... AsO^5.

On voit que le phosphore et l'arsenic, qui forment avec l'hydrogène deux combinaisons gazeuses correspondantes PhH^3 et AsH^3, présentent la même analogie dans leurs combinaisons avec l'oxygène; puisque les acides arsénieux et arsénique AsO^3 — AsO^5 correspondent par leur composition aux acides phosphoreux et phosphorique PhO^3 — PhO^5.

OXYDE D'ARSENIC.

L'existence de ce composé est encore douteuse; on donne le nom d'*oxyde d'arsenic* à la substance grise qui recouvre l'arsenic exposé à l'air, et que plusieurs chimistes regardent comme un mélange d'acide arsénieux et d'arsenic divisé.

L'oxyde d'arsenic, chauffé à une température élevée, se transforme en acide arsénieux et en arsenic.

ACIDE ARSÉNIEUX. AsO^3.

As.....	937,50.....	75,76.....	1 vol.
O^3.....	300,00.....	24,24.....	3 vol.
	1237,50	100,00 Éq. en vol.	1 vol.

L'acide arsénieux est solide, blanc; sa saveur est âcre et nauséabonde, et excite la salivation; introduit, même en très-petite quantité, dans l'estomac, il y produit des taches gangréneuses, et donne la mort après de vives souffrances.

Les contre-poisons de l'acide arsénieux sont l'hydrate de peroxyde de fer et la magnésie. Ces deux oxydes saturent l'acide arsénieux et forment avec lui des composés insolubles qui n'ont plus d'action sur l'économie animale. Le peroxyde de fer hydraté s'obtient en précipitant un sel de peroxyde de fer par le carbonate de soude; le précipité doit être lavé avec soin. La magnésie caustique, qu'on prépare en calcinant la *magnésie blanche* (hydrocarbonate de magnésie) ne doit pas avoir été trop fortement chauffée; elle se combinerait alors plus difficilement avec l'acide arsénieux. Mais avant d'administrer ces contre-poisons, on doit chercher à provoquer les vomissements par les moyens ordinaires.

L'acide arsénieux est volatil au-dessous du rouge; sa densité de vapeur est 13,850. (M. MITSCHERLICH.) Les vapeurs d'acide arsénieux sont inodores; on s'en assure facilement en volatilisant de l'acide arsénieux sur une brique chauffée au rouge. L'acide arsénieux, projeté sur des charbons ardents, ou sur une plaque de tôle rougie, dégage une odeur alliacée qui est celle des vapeurs d'arsenic métallique. Dans cette circonstance l'acide arsénieux est réduit par le charbon.

Si dans la distillation de l'acide arsénieux les parois du vase de condensation se trouvent portées à une température élevée, les vapeurs d'acide arsénieux forment en se condensant une couche vitreuse et transparente. Mais si la distillation se fait dans un récipient où l'air circule, l'acide se condense en cristaux octaédriques isolés.

L'acide arsénieux se liquéfie lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé aux deux bouts, et produit un liquide incolore. Sous la pression ordinaire, la chaleur le volatilise sans le fondre.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout en plus grande quantité dans l'eau bouillante : un litre d'eau saturée d'acide arsénieux à la température de 100° contient 110 grammes de cet acide. Cette dissolution rougit faiblement le tournesol. Elle laisse déposer des cristaux d'acide arsénieux anhydre qui sont des octaèdres réguliers.

L'acide arsénieux est un corps dimorphe; on rencontre, en effet, dans les produits du grillage des minerais de nickel et de cobalt, des cristaux d'acide arsénieux sous la forme de prismes minces transparents, flexibles, ayant les axes parallèles aux deux faces prédominantes. (M. WŒHLER.)

En saturant par l'acide arsénieux une dissolution bouillante de potasse caustique, et ajoutant ensuite de l'eau, on obtient un précipité d'acide arsénieux formé de très-petits cristaux dérivant d'un prisme droit rhomboïdal. (M. PASTEUR.)

L'acide arsénieux peut se présenter sous deux états isomériques, caractérisés par des propriétés distinctes.

L'acide arsénieux qui vient d'être volatilisé se présente en plaques incolores qui ont souvent la transparence du cristal; si l'on conserve pendant quelque temps l'acide arsénieux vitreux, même à l'abri de l'air et de l'humidité, on le voit perdre peu à peu sa transparence et se transformer en un corps complétement opaque.

L'acide arsénieux, examiné à l'état vitreux et à l'état opaque, présente dans les deux cas des propriétés différentes.

La densité de l'acide arsénieux vitreux est 3,7385, tandis que celle de l'acide arsénieux opaque est 3,699. (M. Guibourt.)

A la température de 12°, l'acide arsénieux vitreux est environ trois fois plus soluble que l'acide opaque, et l'acide vitreux perd une partie de sa solubilité par la pulvérisation.

La chaleur tend à transformer l'acide opaque en acide vitreux, et le froid fait revenir l'acide vitreux à l'état d'acide opaque. Cette tendance se manifeste encore en présence de l'eau : ainsi l'acide opaque se change en acide vitreux par une ébullition prolongée avec de l'eau, et l'acide vitreux se transforme en acide opaque dans des liqueurs refroidies. On comprend donc que les deux modifications de l'acide arsénieux doivent se trouver souvent mêlées dans les mêmes dissolutions. Aussi la solubilité de l'un ou de l'autre acide ne paraît-elle pas constante; une dissolution d'acide vitreux finit par s'abaisser au point de saturation qui appartient à la dissolution d'acide opaque pour la même température. (M. Bussy.)

L'acide arsénieux vitreux, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, cristallise par le refroidissement sous la forme d'octaèdres réguliers, et chaque cristal en se déposant est accompagné d'une émission de lumière. Si l'on agite le flacon où se fait la cristallisation, le nombre des cristaux augmente, ainsi que l'intensité de la lumière produite. Lorsque la dissolution se refroidit lentement, les jets lumineux peuvent continuer pendant quarante-huit heures. (M. H. Rose.)

L'acide arsénieux opaque, dissous dans l'acide chlorhydrique, n'émet aucune lumière en cristallisant; il en est de même des cristaux provenant du refroidissement d'une dissolution chlorhydrique d'acide vitreux, lorsqu'on les redissout dans l'acide chlorhydrique.

Ces observations démontrent donc que l'acide arsénieux vitreux se dissout dans l'acide chlorhydrique à l'état vitreux, et ne passe à l'état d'acide opaque qu'au moment même de la cristallisation, et ce changement d'état est annoncé par un dégagement de lumière, comme cela se présente souvent dans les modifications isomériques des différents corps.

L'acide arsénieux peut se dissoudre dans l'ammoniaque sans former de sel ammoniacal, et se dépose de cette dissolution sous la forme de cristaux octaédriques réguliers.

L'acide chlorhydrique dissout l'acide arsénieux avec beaucoup plus de facilité que l'eau pure, sans se combiner avec lui; mais si l'acide chlorhydrique est concentré et bouillant, il produit avec l'acide arsénieux du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ qui se volatilise.

Le chlorure d'arsenic se forme également, si la liqueur est soumise à la distillation après avoir été mélangée à un volume égal d'acide sulfurique concentré; le chlorure d'arsenic se volatilise au début de l'opération, mais il est décomposé dès que l'acide sulfurique commence à

distiller. Si à ce moment on arrête la distillation, on trouve un résidu composé d'acide sulfurique et d'acide arsénieux. Pour transformer tout l'acide arsénieux en chlorure d'arsenic, il vaut mieux ajouter à cet acide un excès de chlorure de sodium, introduire ce mélange dans une cornue tubulée, dans laquelle on verse de l'acide sulfurique concentré; tout l'arsenic se volatilise alors à l'état de chlorure d'arsenic; car, lorsque l'acide chlorhydrique est en quantité suffisante par rapport à l'acide arsénieux, le chlorure d'arsenic n'est pas décomposé par l'acide sulfurique.

Cette réaction, ainsi que nous le verrons plus loin, a été utilisée pour isoler l'arsenic des matières organiques.

L'hydrogène sulfuré produit une coloration jaune dans la dissolution d'acide arsénieux; au bout de quelque temps, ou par l'action de la chaleur, il se forme un précipité jaune de sulfure d'arsenic AsS^3. Ce précipité apparaît immédiatement si la dissolution d'acide arsénieux est additionnée d'acide chlorhydrique. Le sulfure d'arsenic est soluble dans les alcalis, les sulfures et les carbonates alcalins.

Le perchlorure de phosphore réagit sur l'acide arsénieux, il se forme de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure d'arsenic:

$$2AsO^3 + 3PhCl^5 = 3PhO^2Cl^3 + 2AsCl^3.$$

(MM. Hurtzig et Gunther.)

Si l'on distille une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, après l'avoir saturée de chlore, il ne se volatilise que des traces d'acide arsénieux qui se trouvent transformées ensuite en acide arsénique par le chlore en excès. Presque tout l'arsenic reste comme résidu dans la cornue à l'état d'acide arsénique.

Une dissolution d'acide arsénieux, dans l'acide chlorhydrique, additionnée de chlorate de potasse et soumise à la distillation, ne donne pas de chlorure d'arsenic, tout l'acide arsénieux étant transformé en acide arsénique.

L'acide azotique et l'eau régale transforment l'acide arsénieux en acide arsénique.

Les corps avides d'oxygène, tels que l'hydrogène, le charbon, réduisent facilement l'acide arsénieux.

L'acide arsénieux paraît se combiner avec l'acide sulfurique anhydre; on a trouvé dans les produits du grillage de certains minerais de cuivre arsénifères de petits cristaux en forme de tables, dont la composition pouvait être représentée par AsO^3,SO^3, en négligeant de petites quantités d'oxydes métalliques qui s'y trouvaient mêlés. (M. Schafhautl.)

ANALYSE.

On détermine la composition de l'acide arsénieux en brûlant un poids

connu d'arsenic dans un excès d'oxygène, et mesurant le volume de gaz absorbé. (THENARD.)

On peut encore décomposer l'acide arsénieux par le charbon ou l'hydrogène, et peser la quantité d'arsenic réduit ; on trouve ainsi que l'acide arsénieux contient :

Oxygène.....	24,24
Arsenic.....	75,76
	100,00

Et en équivalents :

As.....	= 937,50
O^3.....	= 300,00
AsO^3.....	= 1237,50

Ces résultats sont vérifiés par la composition du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ et la transformation de ce corps en acide arsénieux et en acide chlorhydrique au contact de l'eau :

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

L'acide arsénieux est formé de 1 volume de vapeur d'arsenic et de 3 volumes d'oxygène condensés en 1 volume.

En effet, si l'on ajoute à la densité de la vapeur d'arsenic le triple de la densité de l'oxygène, la somme représente très-sensiblement la densité de la vapeur d'acide arsénieux :

Densité de la vapeur d'arsenic.....	= 10,390
3 fois la densité de l'oxygène = 1,1057 × 3 =	3,317
Densité théorique de la vapeur d'acide arsénieux	= 13,707

Densité expérimentale = 13,850. (M. MITSCHERLICH.)

ÉTAT NATUREL.

L'acide arsénieux accompagne ordinairement les minerais arsénifères ; c'est à la décomposition des minerais qu'on attribue la formation naturelle de cet acide qui se présente sous la forme d'une poudre blanche et qui est quelquefois cristallisé en aiguilles soyeuses.

PRÉPARATION.

On obtient en grand l'acide arsénieux comme produit accessoire dans le grillage des minerais d'étain et de cobalt, et comme produit principal dans le grillage du fer arsenical. Ces opérations s'exécutent dans des fours à réverbère qui communiquent avec des chambres où l'acide arsénieux vient se condenser.

Les minerais arsénifères réduits en poudre sont grillés dans une grande

coupe ou moufle *a* (*fig.* 338), en argile réfractaire, placée dans une position légèrement inclinée au centre d'un fourneau à réverbère. Cette moufle est entourée par la flamme venant du foyer *b;* les produits de la combustion se dégagent par la cheminée *c*. Les métaux contenus dans

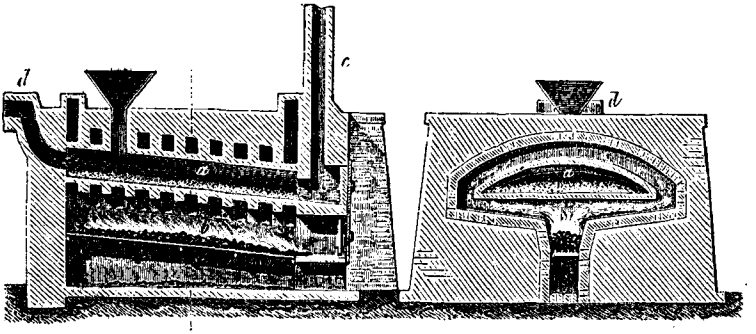


Fig. 338.

les minerais sont oxydés par le courant d'air qui traverse la moufle; l'arsenic se transforme en acide arsénieux, et les vapeurs de cet acide vont se rendre par le conduit *d*, d'abord dans une grande chambre au niveau du four et placée derrière lui, puis de là dans une série de chambres de condensation (*fig.* 339), disposées en étages *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, où elles se déposent en poudre fine. Le courant de vapeur, entraîné par l'air, parcourt les chambres dans le sens indiqué par les flèches, et s'échappe dans l'atmosphère par la cheminée *l*.

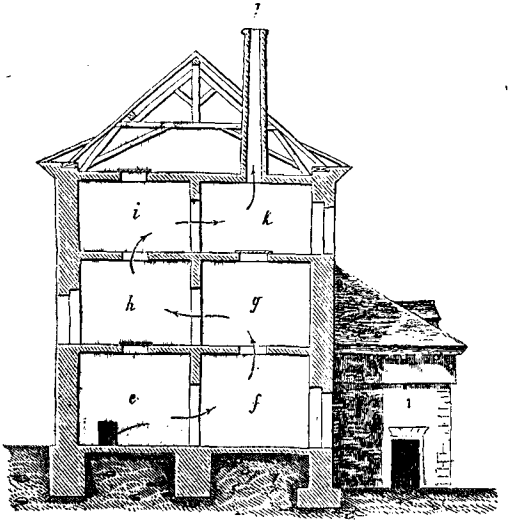


Fig. 339.

L'acide arsénieux ainsi obtenu est désigné sous le nom de *fleurs d'arsenic*. Dans cet état il n'est pas pur, avant d'être livré au commerce, il est raffiné et converti en masses compactes et vitreuses, afin d'en faciliter le transport.

Pour purifier l'acide arsénieux on le sublime de nouveau dans des vases de fonte *a* (*fig.* 340), placés sur des fourneaux ordinaires, et sur-

montés de courts cylindres en fonte ou en tôle *b*, *b*, *b*, faisant l'office de *condenseurs*. Ces condenseurs sont recouverts de chapiteaux *c* munis de tubes de dégorgement *d*, qui viennent aboutir dans une caisse de condensation en bois *e*. La condensation des vapeurs se fait en grande partie sur les parois des cylindres *b*, où elles se prennent en masses d'un aspect vitreux.

Dans les laboratoires, la sublimation de l'acide arsénieux se fait dans des cornues de grès ou de verre.

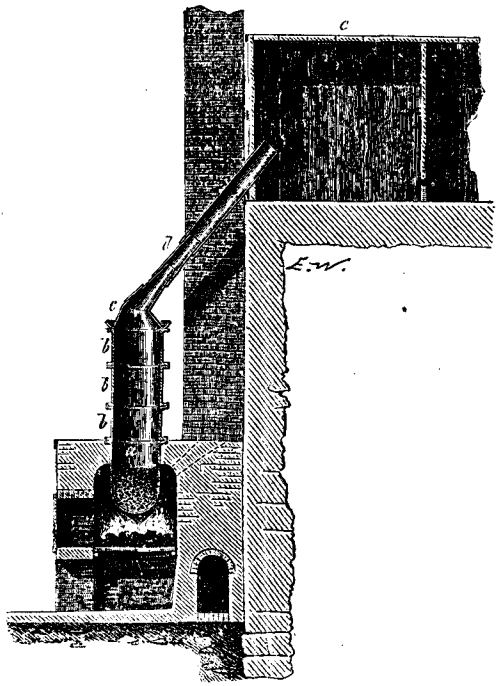


Fig. 340.

USAGES.

L'acide arsénieux est employé principalement dans les fabriques de toiles peintes ; dans les verreries, il sert à transformer le protoxyde de fer en sesqui-oxyde de fer, qui donne des verres moins colorés que le protoxyde.

On l'emploie aussi quelquefois dans le chaulage du blé ; cette opération a surtout pour but de préserver le blé de la piqûre des insectes.

Les naturalistes emploient avec avantage, pour conserver intacts les animaux empaillés, une préparation connue sous le nom de *savon de Bécœur*, composée de : savon blanc, 320 p. ; acide arsénieux, 320 p. ; carbonate de potasse desséché, 120 p. ; chaux vive en poudre, 40 p. ; camphre, 10 p. Ce savon dégage continuellement de l'hydrogène arsénié.

ACIDE ARSÉNIQUE. AsO^5.

As.....	937,50.....	65,20
O^5.....	500,00.....	34,80
	1437,50.....	100,00

L'acide arsénique est solide, blanc, très-soluble dans l'eau et même déliquescent ; il est plus vénéneux encore que l'acide arsénieux ; sa réaction est très-acide. Sa dissolution évaporée à consistance sirupeuse donne,

au bout d'un certain temps, des cristaux volumineux. (M. MITSCHERLICH.(Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il fond et se décompose partiellement en acide arsénieux et en oxygène. Une partie de l'acide se volatilise sans altération.

Il existe plusieurs hydrates d'acide arsénique. L'acide arsénique *trihydraté* $AsO^5,3HO$ est obtenu très-facilement, en évaporant au bain-marie une dissolution d'acide arsénique. Il se forme un dépôt blanchâtre qui devient plus abondant en laissant refroidir la liqueur. Ce dépôt est constitué par une multitude de petites aiguilles qui, exprimées fortement entre des feuilles de papier buvard, renferment environ 19 pour 100 d'eau.

Cet acide peut servir à la préparation de l'acide *quadrihydraté* $AsO^4,4HO$. A cet effet, on évapore au bain-marie une solution d'acide arsénique jusqu'à ce que sa densité soit d'environ 2,2. Par le refroidissement, l'acide trihydraté se dépose abondamment sous la forme d'une masse blanche au-dessus de laquelle se trouvent des eaux mères limpides et de consistance presque huileuse. Il faut prendre alors parties égales d'eaux mères et de dépôt blanc; dissoudre ce dernier dans un peu moins de moitié de son volume d'eau, et verser la dissolution dans les eaux mères. Au bout de quelque temps l'acide quadrihydraté cristallise.

Si, au lieu d'évaporer une solution d'acide arsénique à 100 degrés, on élève la température à 140 ou 180 degrés, il apparaît bientôt une nouvelle espèce de cristaux durs, brillants, adhérant fortement les uns aux autres, qui ne renferment plus que 13,5 pour 100 d'eau, et constituent l'*acide bihydraté* $AsO^5,2HO$.

Une solution très-concentrée d'acide hydraté maintenue pendant quelque temps à 200 degrés, puis à 206 degrés, donne naissance à de l'acide monohydraté. Le liquide, qui ne dégageait que très-faiblement de la vapeur d'eau, se trouble tout à coup, devient pâteux et se convertit en une masse nacrée, d'un blanc éclatant.

La masse nacrée, étant soustraite, dès qu'elle paraît sèche, à l'action de la chaleur, renferme environ 7,3 pour 100 d'eau, et constitue *l'acide arsénique monohydraté* AsO^5,HO.

Ces différents acides, chauffés à une température voisine du rouge obscur, fournissent l'acide arsénique anhydre. (M. KOPP.)

Le charbon et l'hydrogène, réduisent l'acide arsénique à une température peu élevée.

L'acide sulfureux le décompose, et le transforme en acide arsénieux, à froid : cette action est assez lente, de sorte qu'on peut obtenir de cette manière des cristaux volumineux d'acide arsénieux. L'acide sulfhydrique forme, au bout de quelque temps, dans la dissolution d'acide arsénique, un précipité jaune de pentasulfure d'arsenic AsS^5. L'acide arsénieux en dissolution est précipité par l'hydrogène sulfuré beaucoup plus facilement que l'acide arsénique; aussi, quand on veut constater, au moyen de l'hydrogène sulfuré, la présence de l'arsenic dans une liqueur qui

renferme de l'acide arsénique, il est bon d'y faire passer d'abord un courant d'acide sulfureux.

Le perchlorure de phosphore réagit également sur l'acide arsénique anhydre ; il se produit du chlorure d'arsenic, de l'oxychlorure de phosphore, et du chlore se dégage.

$$2AsO^5 + 5PhCl^5 = 2AsCl^3 + 4Cl + 5PhO^2Cl^3.$$

(MM. Hurtzig et Geuther.)

L'acide arsénique, après avoir été saturé par un alcali, est précipité en rouge-brique par l'azotate d'argent.

ANALYSE.

On traite par l'acide azotique une quantité déterminée d'acide arsénieux ; on ajoute un poids connu d'oxyde de plomb, qui doit être en excès, et l'on évapore à sec. On obtient ainsi un mélange d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb; ce mélange est pesé, et, si l'on retranche de son poids la somme des poids de l'acide arsénieux et de l'oxyde de plomb employés, la différence représente la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique. On arrive ainsi à la composition suivante :

Arsenic	937,58
Oxygène	500,00
Acide arsénique	1437,50

PRÉPARATION.

On prépare l'acide arsénique en faisant chauffer de l'arsenic ou de l'acide arsénieux avec de l'acide azotique mêlé à une faible quantité d'acide chlorhydrique.

Les proportions employées sont en général, sur 8 parties d'acide arsénieux, 2 parties d'acide chlorhydrique, et 24 parties d'acide azotique; on évapore la liqueur dans une cornue jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on dessèche le résidu afin de chasser l'excès d'acide azotique.

Le procédé suivant peut être employé pour la préparation en grand de l'acide arsénique.

On introduit dans un récipient de 1500 litres de capacité 400 kilogrammes d'acide arsénieux sur lesquels on fait couler lentement 300 kilogrammes d'acide azotique, d'une densité de 1,35; la réaction commence immédiatement, la température s'élève, et il se manifeste bientôt une ébullition très-vive accompagnée d'un dégagement abondant de vapeurs rutilantes. Ces vapeurs peuvent être utilisées pour régénérer de l'acide azotique; en effet il suffit de les faire passer, à l'aide d'une cheminée d'appel, dans des tuyaux en grès remplis de coke arrosé conti-

nuellement par un filet d'acide azotique dilué, provenant d'une condensation antérieure. On obtient ainsi de l'acide azotique d'une densité de 1,15 à 1,18 représentant les deux tiers de l'acide azotique employé. Au bout de trente-six heures, l'acide arsénique est soutiré par un siphon en plomb; il est limpide et possède la consistance de l'acide sulfurique monohydraté. Comme il est nécessaire de maintenir un excès d'acide arsénieux, l'acide arsénique en renferme une petite quantité; mais il suffit de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{1500}$ d'acide azotique concentré, ajouté à la liqueur encore tiède pour transformer l'acide arsénieux qu'elle contient en acide arsénique.

L'acide arsénique liquide ainsi obtenu, abandonné quelque temps à une température qui ne doit pas dépasser 15°, se prend en une masse composée de petits cristaux limpides qui se présentent tantôt sous la forme de prismes allongés, tantôt sous la forme de lames rhomboïdales. Ils contiennent 24 p. 100 d'eau ou 4 équivalents. (M. Kopp.)

USAGES.

L'acide arsénique est employé pour enlever les dessins blancs sur les étoffes imprimées.

RECHERCHE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX

DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement est une des questions les plus graves de la médecine légale; le nombre des empoisonnements dus à l'acide arsénique est à lui seul plus élevé que celui de tous les autres réunis ensemble. Les développements que nous donnons ici indiqueront la marche à suivre dans les expertises chimiques relatives à des empoisonnements de ce genre.

On retrouve l'acide arsénieux soit à l'état de liberté dans les matières mêmes dont l'ingestion a produit l'empoisonnement, soit dans les matières vomies, dans les selles, dans les replis de l'estomac ou dans le canal intestinal.

Souvent il faut chercher l'acide arsénieux dans les divers organes de l'économie animale où il a été porté par l'absorption; ce dernier cas se présente quand la mort a suivi l'empoisonnement, lorsque le cadavre a été inhumé et a séjourné dans la terre.

Lorsque l'acide arsénieux est simplement mêlé à des matières solides ou liquides, on peut en général l'en séparer par des moyens mécaniques, par des lavages ou par l'emploi de réactifs très-simples.

Le corps que l'on extrait ainsi est considéré comme de l'acide arsénieux, lorsqu'il présente les propriétés suivantes :

1° Mêlé avec du charbon et placé en *a* dans un petit tube étroit

(*fig.* 341), puis recouvert d'un petit morceau de charbon et chauffé à la lampe à alcool de *b* en *c*, ensuite en *a*, il produit aussitôt de l'arsenic qui se sublime en *d* en un anneau miroitant d'un aspect métallique.

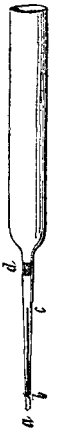


Fig. 341.

2° Le sublimé arsenical projeté sur les charbons ardents répand une odeur alliacée tellement caractéristique, qu'elle permet de reconnaître les plus faibles quantités d'arsenic.

3° L'anneau sublimé se dissout sans coloration dans l'acide azotique mêlé d'une trace d'acide chlorhydrique, et, en évaporant la liqueur, on reconnaît que le produit de l'évaporation est solide, blanc, déliquescent, et que sa dissolution aqueuse forme avec l'azotate d'argent légèrement ammoniacal un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent.

4° L'acide sulfhydrique forme, au bout de quelque temps, dans la dissolution précédente, un précipité jaune, floconneux, de pentasulfure d'arsenic AsS^5, soluble sans coloration dans l'ammoniaque.

Les acides, et particulièrement l'acide chlorhydrique en excès, séparent de cette dissolution ammoniacale le sulfure d'arsenic sous la forme d'un précipité jaune.

5° On peut décomposer ce sulfure, et en retirer l'arsenic métallique, soit en le mêlant avec de la soude, et le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, soit en le calcinant avec un peu de chaux vive dans un petit tube fermé par un bout. (Berzelius.) La chaux s'empare du soufre, et l'arsenic se volatilise de nouveau en formant un anneau d'un aspect métallique.

6° L'anneau arsenical, chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts et légèrement incliné, se déplace par la chaleur, et le courant d'air qui traverse le tube le transforme en une poudre blanche cristalline, dans laquelle on distingue à la loupe de petits tétraèdres d'acide arsénieux. Cette poudre, dissoute dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure d'arsenic AsS^3, dont on peut retirer de nouveau l'arsenic métallique par les méthodes que nous venons d'indiquer.

7° Le sulfate de cuivre légèrement ammoniacal forme dans la dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux un précipité vert (*vert de Schéele*).

8° Si l'on met dans un petit tube *abc*, fermé à une extrémité (*fig.* 342) une quantité excessivement petite d'acide arsénieux mélangée à une quantité un peu plus grande d'acétate de potasse ou de soude, et que l'on chauffe le tout à la lampe à alcool, une partie de l'acide est réduit par la fusion à l'état d'arsenic métallique : il se dégage en même temps une odeur particulière, très-désagréable, caractéris-

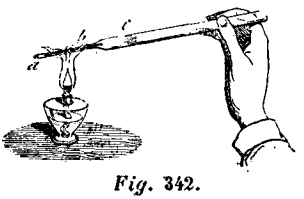


Fig. 342.

tique, provenant d'un radical composé d'arsenic, de carbone et d'hydrogène, le *cacodyle ;* cette odeur permet de reconnaître les plus petites quantités d'acide arsénieux.

9° Une combinaison arsenicale chauffée avec du cyanure de potassium, dans un tube étroit *ab* (*fig.* 343), donne immédiatement de l'arsenic métallique qui vient se condenser sur la partie *b* du tube. La boule *a* ne doit pas être trop petite, parce qu'en fondant le cyanure de potassium il se produit un boursouflement qui peut projeter dans la partie supérieure du tube une petite quantité de sel fondu, ce qu'il faut éviter. Cette réaction ne se présente pas quand l'arsenic se trouve combiné avec des oxydes métalliques réductibles par le cyanure de potassium.

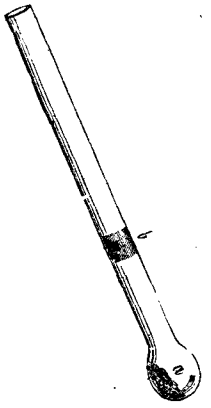


Fig. 343.

10° L'arsenic peut être facilement reconnu au chalumeau, en traitant la combinaison arsenicale sur le charbon à la flamme intérieure du chalumeau, après avoir eu soin de la mélanger à de la soude ; l'odeur alliacée de l'arsenic se dégage alors, ce qui permet de reconnaître les plus petites quantités d'arsenic dans un composé arsenical.

Il ne faut pas négliger de mélanger la substance avec la soude, car l'acide arsénieux se volatilise si rapidement, qu'il n'est pas réduit ou ne l'est qu'en partie ; l'odeur alliacée ne peut pas alors être observée nettement.

Lorsque le composé arsenical a été absorbé par les organes et ne peut être séparé mécaniquement des matières organiques, il est indispensable de détruire complétement ces matières, parce qu'elles masqueraient les réactions propres à faire reconnaître l'arsenic ; elles pourraient même, dans quelques cas, présenter des caractères qu'on serait exposé à confondre avec ceux de ce métalloïde.

On a proposé différentes méthodes pour décomposer les matières organiques auxquelles peuvent se trouver mêlées des substances toxiques, et en particulier l'arsenic.

En 1817, Rapp avait proposé de dessécher les matières animales, et de les projeter par fragments dans un creuset ou dans un matras chauffé au rouge, contenant de l'azotate de potasse en fusion.

Orfila et M. Devergie ont adopté ce procédé en le modifiant. Orfila mélangeait les matières desséchées avec l'azotate de potasse avant de les projeter dans un creuset chauffé jusqu'au rouge.

Thenard et Orfila proposèrent de détruire les matières organiques par l'acide azotique. Thenard ajouta même à l'action de l'acide azotique celle de l'azotate de potasse.

Depuis MM. Flandin et Danger ont fait connaître un procédé qu'ils ont appliqué à la recherche de tous les métaux toxiques. Ce procédé

consiste à faire chauffer les matières organiques avec le quart environ de leur poids d'acide sulfurique pur et concentré. Il est bon de faire cette opération dans une cornue de verre, dont les parois sont mouillées, et qui est munie d'un récipient; il peut arriver en effet que de petites quantités de composés arséniés se volatilisent à la température nécessaire pour chasser l'excès d'acide sulfurique, surtout si le mélange renferme une certaine quantité de chlorures qui pourraient former du chlorure d'arsenic. On recherche ensuite l'arsenic dans le liquide du récipient. Les matières sont ainsi réduites en un charbon noir, sec et friable, qu'on traite, après l'avoir pulvérisé, par de l'acide azotique mêlé d'une très-petite quantité d'acide chlorhydrique, afin de transformer l'arsenic, à quelque état qu'il se trouve dans le charbon, en acide arsénique. On évapore le mélange à sec, et l'on reprend le résidu par l'eau.

M. Reinch a proposé, pour séparer l'arsenic des matières animales, de traiter ces matières par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, et de plonger ensuite dans le liquide des lames de cuivre parfaitement décapées. L'arsenic, s'il en existe dans la liqueur, se dépose sur les lames de cuivre, et les recouvre d'une couche grisâtre d'aspect métallique.

M. Jacquelain a cherché à régulariser l'emploi du chlore pour la destruction des matières organiques.

Ce chimiste propose de ramener les matières solides à l'état liquide, en les broyant avec du sable fin purifié et en les délayant dans l'eau, et de traiter toute la masse liquide par un courant de chlore entretenu pendant un temps suffisant pour la décolorer complétement. Ce résultat, obtenu, et après un contact prolongé, il filtre, chauffe le liquide pour chasser l'excès de chlore, puis le soumet à l'appareil de Marsh.

Le procédé de MM. Flandin et Danger est celui que l'on emploie le plus souvent. Cependant, lorsqu'on doit rechercher l'arsenic dans une masse considérable de matières animales, et surtout lorsque ces matières renferment beaucoup de graisse, il est préférable de les traiter par l'eau régale dans une grande cornue de verre; l'arsenic passe ainsi à l'état de chlorure d'arsenic, que l'on recueille dans l'eau.

(MM. Malaguti et Sarzeaud.)

MM. Schneider et Fyfe conseillent de séparer l'arsenic des matières organiques à l'état de chlorure d'arsenic. Ces chimistes ont fait un grand nombre d'expériences qui démontrent que la présence des matières organiques, même en proportions notables, n'empêche pas la formation et la volatilisation du chlorure d'arsenic et que de cette manière l'acide arsénieux est isolé de presque toutes les substances organiques. L'opération doit être exécutée de la manière suivante :

La matière suspecte préalablement divisée et mélangée à du chlorure de sodium fondu est introduite dans une cornue tubulée *b* (*fig.* 344); puis on ajoute de l'eau en quantité suffisante pour recouvrir le mélange.

A la cornue *b* est adapté un ballon vide *c*, communiquant avec un appareil à boules *d*, rempli d'eau distillée. On verse peu à peu l'acide sulfurique concentré à l'aide de l'entonnoir à robinet *a* et on chauffe alors lentement la cornue avec le fourneau à gaz *e*. Les premiers pro-

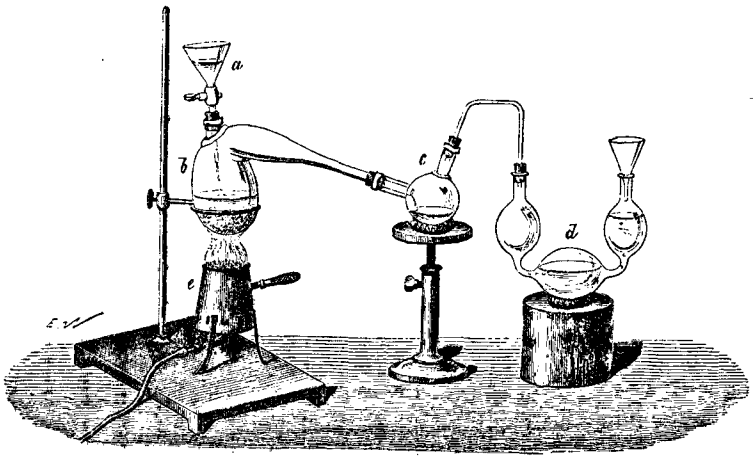


Fig. 344.

duits de la distillation sont de l'eau et de l'acide chlorhydrique, ensuite le chlorure d'arsenic passe mélangé à de l'acide chlorhydrique et se condense dans le ballon *c;* ce n'est que lorsque la distillation a été trop rapide qu'il se trouve de l'acide arsénieux dans l'appareil à boules. La distillation ne doit pas être continuée trop longtemps ; afin de reconnaître d'une manière certaine si tout l'acide arsénieux contenu dans la cornue s'est volatilisé, il est nécessaire d'essayer au moyen de l'hydrogène sulfuré la liqueur qui distille : lorsqu'elle contient de l'acide arsénieux, il se forme un précipité jaune. Il ne faut pas employer un excès d'acide sulfurique pour éviter la production d'acide sulfureux.

Après avoir brûlé ou carbonisé les matières organiques, il faut soumettre la dissolution qui contient l'acide arsénique aux réactions les plus propres à caractériser la matière toxique. On pourrait arriver à ce résultat en soumettant directement la dissolution arsenicale à l'action des réactifs; mais il est préférable de l'essayer au moyen de l'appareil imaginé en 1836 par Marsh, chimiste anglais.

APPAREIL DE MARSH.

Le principe de l'appareil de Marsh, qui sert à reconnaître dans une liqueur les plus faibles quantités d'un composé arsenical (jusqu'aux millionièmes), repose sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de

réduire l'acide arsénieux ou l'acide arsénique, et de transformer ces acides en eau et en hydrogène arsénié.

L'appareil proposé par Marsh est composé d'un tube de verre AB (*fig.* 345) recourbé en siphon, de 2 à 2 centimètres et demi de diamètre intérieur ; la branche la plus longue A est ouverte; la plus courte B reçoit, à l'aide d'un bouchon *b*, un tube en métal *t*, terminé par une ouverture circulaire très-étroite *o* et muni d'un robinet *r*. Une lame de zinc *z*, fixée au bouchon, est suspendue dans la petite branche, à quelques centimètres au-dessus de la courbure. L'appareil est maintenu verticalement à l'aide d'un support *f*.

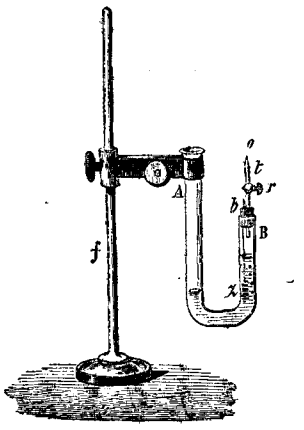


Fig. 345.

Pour mettre en activité l'appareil, le robinet étant fermé, on introduit par la branche A l'eau et l'acide sulfurique; dès qu'ils arrivent au contact du zinc, le gaz se dégage, s'accumule dans la branche B et refoule le liquide dans la branche A. Du moment que le zinc est hors du liquide, le gaz cesse de se dégager; alors on lui donne issue par le robinet *r*.

L'idée de Marsh, en construisant ce petit appareil, avait été de recueillir le gaz sans perte, pour l'essayer ensuite. Voici, d'après ce chimiste, quels devaient être les caractères du gaz hydrogène contenant de l'arsenic :

1° Il devait exhaler une odeur fétide *sui generis ;*

2° Allumé, il devait présenter une flamme colorée en bleu ou en lilas ;

3° Sa flamme, au contact d'un corps froid, devait produire une tache brune ou fauve, miroitante ou d'aspect métallique ;

4° Décomposé par la chaleur dans un tube, il devait y laisser en dépôt un anneau brillant d'arsenic métallique ;

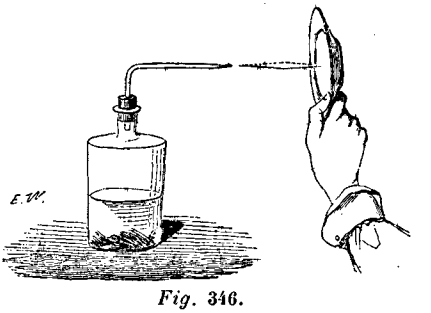


Fig. 346.

5° Brûlé au contact de l'air, il devait donner de l'acide arsénieux blanc cristallisé en octaèdres. (M. FLANDIN.)

Orfila fut le premier qui changea la forme de cet appareil ; il remplaça le tube recourbé par un flacon à une tubulure (*fig.* 346). Plus tard, M. Chevallier se servit d'une éprouvette fermée par un bouchon percé de deux trous, donnant passage à deux tubes : l'un destiné à introduire

l'acide sulfurique, l'autre servant de tube de dégagement (*fig.* 347).

Ainsi que Marsh l'avait indiqué : lorsqu'on enflamme le gaz qui se dégage par l'orifice d'un tube effilé, et qu'on interpose dans la flamme un corps froid, tel qu'une soucoupe de porcelaine l'hydrogène brûle seul, et l'arsenic devenu libre se dépose sur la porcelaine sous forme de taches brunes, d'un aspect métallique.

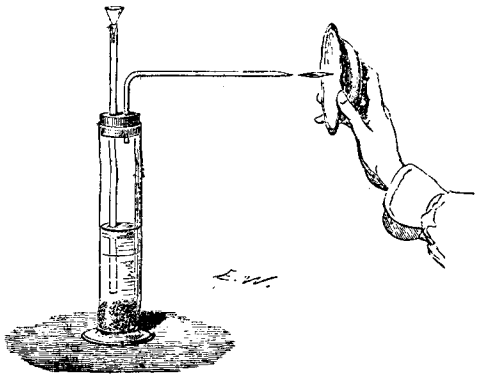


Fig. 347.

En chauffant au rouge, sur une certaine étendue, le tube à travers lequel passe le gaz, on le décompose et l'on obtient aussi de l'arsenic, qui se dépose, sous forme d'anneau, à une faible distance de la partie chauffée.

Lorsqu'on brûle le gaz au contact de l'air dans un appareil qui permet de recueillir les produits de la combustion, on obtient, d'une part, de l'acide arsénieux solide et sec, et de l'autre de l'acide arsénieux dissous dans l'eau qui provient de la combustion de l'hydrogène arsénié.

Les diverses modifications qu'on a fait subir à l'appareil proposé par Marsh ont eu pour objet de recueillir l'arsenic sous forme d'anneau, ou à l'état d'acide arsénieux, solide ou en dissolution.

Nous décrirons d'abord l'appareil dans lequel on recueille l'arsenic sous la forme d'anneau, en suivant les indications données par une com-

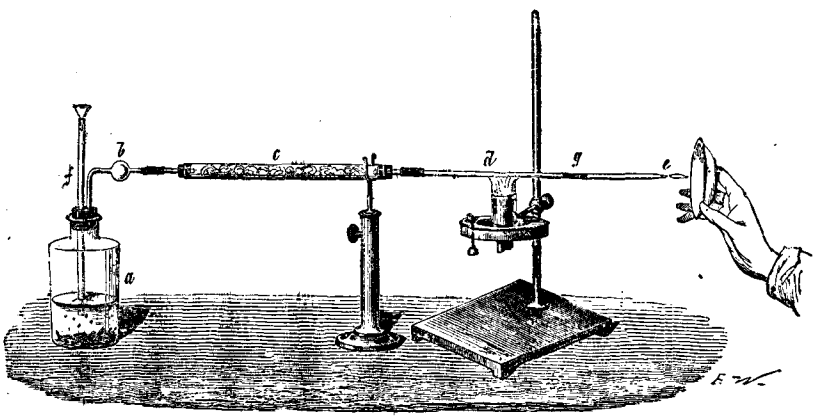


Fig. 348.

mission de l'Académie des sciences, composée de MM. Thenard, Dumas,

Boussingault, et Regnault, rapporteur, laquelle adopta l'appareil imaginé par Berzelius et M. Liebig, et modifié par MM. Kœppelin et Kampmann (*fig.* 348).

Cet appareil se compose d'un flacon à col droit *a* qui porte un bouchon percé de deux trous; dans le premier s'engage un tube droit *f* de 1 centimètre de diamètre, et dans l'autre se trouve un tube muni d'une boule *b* courbé à angle droit qui communique avec un tube plus large *c* contenant de l'amiante ou du coton. A l'extrémité de ce dernier tube, se trouve un tube de verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre intérieur; ce tube est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ 1 décimètre.

Le flacon *a* doit être assez grand pour contenir toute la liqueur à essayer, et laisser encore un vide du cinquième environ de la capacité totale. Le tube *c* qui contient l'amiante est destiné à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné par le dégagement d'hydrogène, et réduit ensuite dans le tube *de* en formant des taches métalliques semblables à celles de l'arsenic.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on introduit dans le flacon quelques lames de zinc pur, on recouvre le métal d'eau, et l'on verse dans le flacon une petite quantité d'acide sulfurique pur. Quand l'air contenu dans l'appareil est chassé par l'hydrogène, on peut chauffer au rouge la partie du tube *d* qui a été recouverte de clinquant.

Cette opération préliminaire qu'il faut prolonger pendant au moins une demi-heure, et qui a pour but de démontrer la pureté du zinc et de l'acide sulfurique employés, ne doit laisser aucune tache dans le tube, si les réactifs sont purs. Alors on introduit dans le flacon le liquide à essayer en ayant soin de le verser assez lentement pour ne pas entraîner d'air qui formerait avec l'hydrogène un mélange détonant.

Lorsque le liquide est arsenical, on voit presque immédiatement se déposer de l'arsenic en *g* dans le tube *de*.

Lorsque l'on a obtenu, au moyen de l'appareil de Marsh, un anneau métallique, il faut soumettre cet anneau à une série d'épreuves, afin de constater qu'il possède bien les caractères de l'arsenic.

Il faut d'abord s'assurer, comme nous l'avons déjà dit, que cet anneau est volatil, qu'il se déplace facilement par une faible chaleur, et que, chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts, il blanchit en se transformant en acide arsénieux qui lui-même est volatil.

On doit en outre traiter cet acide arsénieux par l'acide azotique pour le transformer en acide arsénique, et former au moyen de l'azotate d'argent un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent, dont la couleur est caractéristique.

L'arséniate d'argent peut lui-même régénérer de l'arsenic métallique lorsqu'on le chauffe dans un tube de verre avec du flux noir. L'arsenic jeté sur des charbons allumés répand une odeur alliacée.

L'appareil de Marsh, disposé comme nous l'avons indiqué, donne des

résultats d'une grande netteté, qui suffisent pour constater la présence de l'arsenic. Cependant quelques chimistes, et principalement Orfila, jugent utile de produire des taches arsenicales indépendamment de l'anneau. Ces taches peuvent être formées sans que l'on démonte l'appareil. Il suffit de laisser refroidir le tube à calcination, et d'enflammer ensuite le gaz à l'extrémité effilée du tube. En plaçant dans le jet enflammé une assiette ou une soucoupe de porcelaine, on refroidit la flamme, l'hydrogène seul brûle, tandis que l'arsenic se dépose sur la porcelaine et y forme des taches miroitantes dont on augmente à volonté le nombre et l'étendue.

On remarquera que des corps autres que l'arsenic, et en particulier l'antimoine, peuvent se combiner avec l'hydrogène et se séparer de cette combinaison dans les mêmes conditions que l'arsenic; il est donc essentiel d'examiner avec soin l'anneau et d'observer si les taches supposées arsenicales ne seraient pas des taches antimoniales. On reconnaît celles-ci d'après les caractères suivants :

L'antimoine sous la forme d'anneau ou de tache ne se déplace pas par la chaleur aussi facilement que l'arsenic.

L'antimoine chauffé au contact de l'air se transforme en une matière blanche presque insoluble qui est beaucoup moins volatile que l'acide arsénieux.

L'anneau antimonial traité par l'acide azotique donne de l'antimoniate d'antimoine (*acide antimonieux*), qui est insoluble dans l'eau, et ne produit pas de coloration avec l'azotate d'argent.

Les hypochlorites alcalins très-étendus d'eau font disparaître les taches arsenicales, et n'agissent que très-lentement sur les taches d'antimoine.

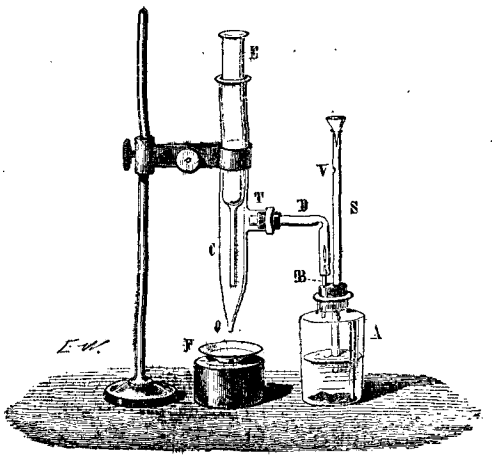


Fig. 349.

Les taches antimoniales se présentent souvent dans les recherches relatives aux empoisonnements par l'acide arsénieux, parce qu'on emploie d'ordinaire l'émétique (tartrate double de potasse et d'antimoine) pour provoquer les vomissements.

Nous décrirons maintenant un appareil dans lequel l'hydrogène arsénié est brûlé complétement; l'arsenic passant alors à l'état d'acide arsénieux est condensé, et peut être reconnu faci-

lement au moyen des réactifs. Cet appareil est dû à MM. Flandin et Danger (*fig.* 349); il se compose :

1° D'un flacon A dans lequel s'opère le dégagement du gaz hydrogène. Le tube de dégagement B est de verre dur; il est effilé en pointe et ouvert à ses deux extrémités. Il est percé latéralement, pour prévenir l'entraînement de gouttelettes liquides jusque dans la flamme. Le tube de sûreté S, effilé inférieurement, est évasé à son extrémité supérieure pour recevoir un petit entonnoir, et percé au point V d'une ouverture propre à empêcher l'entraînement mécanique de l'air lorsqu'on y verse des liquides.

2° D'un condensateur cylindrique C de $0^m,03$ de diamètre sur $0^m,25$ de longueur, qui porte vers son extrémité inférieure en T une tubulure légèrement oblique, et se termine en O par un cône dont la pointe reste ouverte.

3° D'un tube à combustion D de $0^m,01$ de diamètre, recourbé à son milieu en angle droit, et pouvant s'adapter à la tubulure du condensateur à l'aide d'un bouchon.

4° D'un réfrigérant E dont l'extrémité inférieure s'engage dans la partie conique du condensateur, et en ferme l'ouverture O. Une capsule F est placée au-dessous de cette ouverture pour recevoir l'eau de combustion.

Si le liquide d'essai contient de l'arsenic, une portion de cet élément toxique se déposera à l'état d'acide arsénieux solide dans le tube à combustion D; l'autre, entraînée par la vapeur d'eau, passera à l'état liquide dans le condensateur, et de là par l'ouverture O dans la capsule F.

On opérera les réactions propres à faire reconnaître l'acide arsénieux, d'une part dans le liquide provenant de la combustion, de l'autre sur le dépôt solide recueilli dans le tube D.

Lassaigne a proposé, au lieu d'enflammer le gaz qui se dégage de l'appareil de Marsh, de faire passer ce gaz dans une dissolution neutre d'azotate d'argent : l'hydrogène arsénié réduit l'azotate d'argent; de l'argent métallique se précipite, et il se forme de l'acide arsénique facile à reconnaître d'après les caractères que nous avons indiqués.

M. Jacquelain a proposé de faire passer l'hydrogène arsénié qui se forme dans l'appareil de Marsh dans une dissolution de chlorure d'or. L'or est ramené à l'état métallique et l'hydrogène arsénié est transformé en acide arsénieux ou en acide arsénique.

Le procédé de M. Jacquelain pourrait servir surtout à retenir les petites quantités d'hydrogène arsénié qui échappent toujours à la décomposition dans l'appareil de Marsh; il suffirait en effet d'adapter à l'extrémité du tube où l'arsenic se dépose un appareil à boules de Liebig contenant une dissolution de chlorure d'or.

Il est important de noter que si l'on employait dans les recherches chimico-légales les sels d'argent ou d'or pour reconnaître l'hydrogène arsénié, il faudrait se garder de conclure à la présence de l'arsenic après avoir constaté seulement la réduction du sel métallique, attendu que

plusieurs gaz, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré et même l'hydrogène pur, peuvent réduire les sels d'argent ou d'or, comme l'hydrogène arsénié.

On évitera, du reste, toute erreur en constatant la présence de l'acide arsénique dans la liqueur après la décomposition du sel.

Plusieurs chimistes allemands rejettent la séparation de l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh et emploient une méthode plus indirecte.

Les matières à analyser sont chauffées longtemps avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse ; il faut avoir soin que la température ne s'élève pas jusqu'à l'ébullition de la liqueur. Il n'est pas possible, dans ce cas, qu'il se volatilise de l'arsenic, parce qu'il est transformé en acide arsénique. Lorsque le liquide est complétement refroidi, on le filtre et on ajoute de l'acide sulfureux pour ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux ; puis on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, après avoir eu soin de chasser l'excès d'acide sulfureux par l'ébullition. Le sulfure d'arsenic qui s'est précipité est recueilli sur un filtre ; comme il peut être mélangé à d'autres sulfures métalliques et à de la matière organique, on le purifie en le traitant par l'ammoniaque pendant qu'il est humide : il se dissout, tandis que la matière organique reste sur le filtre. La dissolution ammoniacale évaporée abandonne le sulfure d'arsenic pur.

Ce sulfure d'arsenic, mélangé dans un mortier d'agate avec parties égales de carbonate de soude sec et de cyanure de potassium, est chauffé dans une atmosphère d'acide carbonique sec : il se forme ainsi un anneau d'arsenic métallique. L'expérience peut se faire de la manière

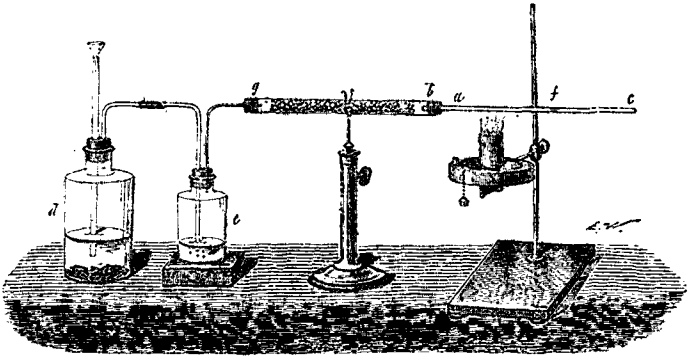


Fig. 350.

suivante : on porte le mélange dans un petit tube *aa'* (*fig.* 350), d'une longueur d'environ 6 centimètres et d'un diamètre de 3 à 4 millimètres, ouvert aux deux extrémités ; ce petit tube est placé dans un tube plus long et plus large *bc*. Ce dernier tube est mis en communication avec un appareil *d* destiné à dégager de l'acide carbonique, qui se dessèche dans un flacon *e* rempli d'acide sulfurique monohydraté et dans un tube

à chlorure de calcium *gb*. Lorsque tout l'appareil est rempli d'acide carbonique, on chauffe la portion *aa'* du tube au moyen d'une lampe à double courant, en ayant soin de maintenir le courant d'acide carbonique. Il se produit de cette manière un anneau d'arsenic en *f*, en même temps que le gaz qui se dégage possède l'odeur alliacée et caractéristique de l'arsenic. Nous ferons observer que le cyanure de potassium ne réduit qu'une partie de l'arsenic contenu dans le sulfure d'arsenic.

Nous terminerons ce qui a rapport à la recherche de l'acide arsénieux par le résumé des expériences qu'un expert doit exécuter, et des précautions qu'il doit prendre pour caractériser l'arsenic dans les recherches de médecine légale :

1° Il doit s'assurer d'abord de la pureté des réactifs qu'il emploie ; les essayer à plusieurs reprises dans les appareils mêmes qui servent à l'analyse, et employer dans cet essai préliminaire une quantité de réactif double ou triple de celle qui est nécessaire pour caractériser l'arsenic.

2° L'arsenic doit être recherché d'abord dans les matières des vomissements et des selles, et ensuite dans les urines, dans l'estomac, dans le tube intestinal, et particulièrement dans le foie. C'est surtout dans cet organe qu'on trouve l'acide arsénieux, ainsi que l'ont prouvé les importantes recherches d'Orfila et celles de MM. Flandin et Danger.

3° L'expert devra apporter un grand soin à la combustion ou à la carbonisation des matières organiques dont la présence nuit toujours à la netteté des réactions propres à déceler l'arsenic.

4° L'anneau métallique, les taches arsénicales, l'acide arsénieux, sec ou en dissolution, doivent être soumis à toutes les réactions que nous avons indiquées précédemment; *l'expert ne doit en oublier aucune.*

Il doit craindre surtout de prendre pour une tache d'arsenic une tache qui serait produite par l'antimoine.

Ce que nous disons pour l'antimoine s'applique aussi au zinc, aux composés sulfurés ou à un produit organique incomplétement brûlé, dont les taches pourraient être confondues avec celles de l'arsenic, et induire l'expert en erreur.

La méthode suivante peut servir pour distinguer avec certitude l'anneau d'arsenic de l'anneau d'antimoine, et pour reconnaître en même temps si l'anneau miroitant n'est pas formé de ces deux corps : on sépare, au moyen de la lime, et on divise en plusieurs morceaux la partie du tube de verre contenant l'anneau; ces morceaux sont placés dans un verre avec du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. Si l'anneau ne se dissout pas, il est nécessaire de chauffer et même d'ajouter une nouvelle quantité de chlorate de potasse ; la volatilisation du chlorure d'arsenic n'est pas à craindre, et celle du chlorure d'antimoine est insignifiante. Il faut alors verser une petite quantité d'une dissolution d'acide tartrique et d'une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, sursaturer le tout par l'ammoniaque. Il ne doit pas, dans ces circonstances, se former de précipité, tant pour un anneau

d'arsenic que pour un anneau d'antimoine. Toutefois, lorsque l'opération n'a pas été faite exactement comme elle vient d'être décrite, il se forme un léger nuage d'acide antimonique si c'est de l'antimoine qui a été dissous ; il est déterminé par une addition trop faible d'acide tartrique ou de sel ammoniac. Une fois que la liqueur est restée limpide après quelque temps de repos, on ajoute une dissolution de sulfate de magnésie et de chlorhydrate d'ammoniaque, préparée spécialement pour cet essai, et dans laquelle l'ammoniaque ne doit pas former de précipité ; on sursature ce mélange par l'ammoniaque, on agite et on abandonne au repos. Si l'anneau est antimonial, la dissolution reste limpide ; mais lorsque l'anneau est arsenical, il se forme quelquefois immédiatement, le plus souvent au bout de quelque temps, un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien étant obtenu, il faut le laisser déposer à la température ordinaire, le recueillir sur un filtre, le laver avec une eau légèrement ammoniacale, saturer cette eau avec de l'acide chlorhydrique et ajouter dans cette liqueur une dissolution d'acide sulfhydrique. Si la liqueur ne se trouble pas, c'est que l'anneau est seulement formé d'arsenic ; au contraire, quand il se produit un précipité rouge orangé, c'est une preuve que l'anneau arsenical contient de l'antimoine. Cependant il est utile d'observer que, lorsque l'acide tartrique se trouve en excès, le sulfure d'antimoine n'est précipité qu'au bout d'un certain temps ou même ne l'est pas du tout. On doit donc éviter d'ajouter inutilement une grande quantité d'acide tartrique.

Après avoir obtenu l'arséniate ammoniaco-magnésien, il est nécessaire d'en retirer l'arsenic à l'état métallique ; il suffit pour cela de le faire fondre dans un petit tube avec du cyanure de potassium. La totalité de l'arsenic contenu dans le précipité se sublime à l'état d'anneau métallique brillant. Si l'arsenic n'a pas été trouvé au moyen du sulfate de magnésie, il faut acidifier la dissolution avec de l'acide chlorhydrique et précipiter l'antimoine par l'hydrogène sulfuré ; mais, comme la liqueur contient une grande quantité de sel ammoniac et d'acide tartrique, il pourrait arriver que l'hydrogène sulfuré ne précipitât l'antimoine qu'incomplétement ; il est préférable alors d'ajouter du sulfhydrate d'ammoniaque aussi incolore que possible, et ensuite de l'acide chlorhydrique. Ce mélange est abandonné au repos dans un flacon fermé, où se dépose le sulfure d'antimoine. (M. H. Rose.)

L'ozone exerce une action oxydante sur l'arsenic ; le composé que produit la combustion lente de l'éther jouit également de la même propriété. Cette réaction a été indiquée pour distinguer un anneau arsenical d'un anneau antimonial. L'expérience peut être faite de la manière suivante : dans un flacon d'un litre environ, et à large col, on verse 15 grammes d'éther mélangé à une petite quantité d'eau, puis on fait plonger jusqu'au centre du flacon une spirale de platine chauffée au rouge sombre, et en même temps on introduit le tube muni de l'anneau

métallique : il disparaît promptement s'il est arsenical, tandis qu'un anneau d'antimoine est à peine altéré. (M. SCHŒNBEIN.)

DOSAGE DE L'ARSENIC.

On peut doser l'arsenic sous la forme d'arséniate de plomb, d'arséniate ammoniaco-magnésien, d'arséniate de fer et de sulfure d'arsenic.

Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate de plomb. — L'arsenic et les arséniures métalliques sont dissous dans l'eau régale. Les composés arsenicaux qui ne se dissolvent pas dans ce réactif doivent être fondus avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude, pour être transformés en arséniates alcalins solubles et en oxydes métalliques insolubles.

Toutes les combinaisons arsenicales dissoutes à chaud dans l'eau régale en excès contiennent l'arsenic à l'état d'acide arsénique.

Pour doser l'acide arsénique sous la forme d'arséniate de plomb, il faut mettre dans une capsule de porcelaine ou de platine pesée d'avance, une quantité connue de la dissolution arsenicale à laquelle on ajoute ensuite un poids déterminé d'oxyde de plomb pur et récemment préparé par la calcination de l'azotate de plomb. Il faut environ 5 à 6 parties de cet oxyde pour 1 partie d'acide arsénique. Après avoir évaporé avec précaution tout le liquide, on chauffe lentement et graduellement le résidu, et on le maintient pendant quelque temps au rouge naissant. Il reste un mélange d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb. On retranche du poids total de ce résidu celui de l'oxyde de plomb, et la différence indique le poids de l'acide arsénique qui se trouve dans la portion de la liqueur employée.

Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. — Pour employer ce procédé, il faut que l'arsenic soit à l'état d'acide arsénique. La dissolution d'acide arsénique est d'abord mélangée avec un excès d'ammoniaque, qui ne doit point la troubler, même après quelque temps ; puis on y verse un léger excès d'une dissolution de sulfate de magnésie additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, en proportions telles que la magnésie ne soit pas précipitée par l'ammoniaque. L'acide est complétement précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien insoluble. Après douze heures de repos, le précipité recueilli sur un filtre desséché et taré, est lavé avec de l'eau ammoniacale, desséch éà 100° et pesé. L'arséniate ammoniaco-magnésien, desséché à 100°, renferme 62,9 p. 100 d'acide arsénique; il correspond à la formule : AzH^3,HO,2MgO,AsO^5,HO.

Il n'est pas possible de calciner ce sel pour le transformer en arséniate de magnésie, car l'arsenic serait réduit en partie et volatilisé.

Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate de fer. — L'arsenic peut être dosé de cette manière lorsqu'il existe dans une liqueur ne contenant pas d'autres bases que les alcalis ; l'acide arsénieux doit, dans ce cas, être transformé en acide arsénique. Il faut dissoudre une quantité connue de

fer dans l'acide azotique, mélanger cette dissolution à la liqueur arsenicale et ajouter de l'ammoniaque en excès. L'oxyde de fer se précipite en entraînant la totalité de l'acide arsénique à l'état d'arséniate de fer basique. Il est nécessaire que l'oxyde de fer soit en excès, autrement le précipité serait gélatineux et ne pourrait être qu'imparfaitement lavé. Le précipité est rouge brun quand l'oxyde de fer est en quantité suffisante; la proportion qu'il convient d'employer est 1 p. de fer pour 2 p. d'acide arsénique que l'on suppose exister dans la substance à analyser. La liqueur est placée dans un endroit chaud; lorsque le précipité est rassemblé, on le recueille sur un filtre, on le lave avec soin et on le dessèche. Il faut ensuite le calciner à une chaleur modérée au commencement, pour que l'ammoniaque soit votalisée sans que l'acide arsénique soit réduit, puis on chauffe au rouge intense. Il suffit de retrancher du poids du précipité celui connu de l'oxyde de fer pour connaître la quantité d'acide arsénique qu'il contient. (M. Berthier.)

En remplaçant dans ce procédé l'ammoniaque par le carbonate de baryte, il est possible de doser l'arsenic à l'état d'arséniate de fer en présence des oxydes métalliques qui ne sont pas précipités par le carbonate de baryte. La liqueur arsenicale, mélangée à un poids déterminé de fer en dissolution dans l'acide azotique, est mise en contact pendant plusieurs heures et à froid avec un excès de carbonate de baryte. Il se produit un précipité contenant l'oxyde de fer, l'acide arsénique et l'excès de carbonate de baryte. Ce précipité est lavé d'abord par décantation, puis sur un filtre; ensuite, il est calciné pendant longtemps à une chaleur modérée. Le résidu de cette calcination est pesé et dissous dans l'acide chlorhydrique; la baryte est alors précipitée à l'état de sulfate. Le poids du sulfate de baryte produit sert à calculer celui du carbonate de baryte. La quantité d'acide arsénique est obtenue en retranchant du poids du résidu les poids connus du carbonate de baryte et de l'oxyde de fer. Il est évident que, si la liqueur à analyser contenait de l'acide sulfurique, il faudrait, avant de commencer le dosage, éliminer cet acide par le chlorure de baryum. (M. Kobell.)

Dosage de l'arsenic à l'état de sulfure. — Pour doser l'arsenic par cette méthode, il faut qu'il soit à l'état d'acide arsénieux, car l'acide arsénique n'est décomposé que très-lentement par l'hydrogène sulfuré, et la précipitation du sulfure, souvent incomplète, est toujours difficile. Il est donc nécessaire, si la liqueur contient de l'acide arsénique, de transformer cet acide en acide arsénieux. Cette réduction se fait aisément en traitant la liqueur par une dissolution d'acide sulfureux; lorsque la réduction est opérée, on chauffe doucement et sans déterminer l'ébullition du liquide, pour chasser l'excès d'acide sulfureux.

La liqueur, ne contenant que de l'acide arsénieux, est acidifiée par de l'acide chlorhydrique et introduite dans un flacon bouché à l'émeri, puis sursaturée par de l'acide sulfhydrique. Une heure après, on fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que tout l'excès d'acide

sulfhydrique soit éliminé. Le précipité, recueilli sur un filtre taré, est lavé, ensuite desséché à 100° et pesé. Ce sulfure (AsS^3) contient 60,98 p. 100 d'arsenic.

Cette méthode ne donne pas des résultats exacts quand la liqueur renferme des substances qui décomposent l'hydrogène sulfuré ; évidemment, dans ce cas, le sulfure est mélangé à du soufre précipité. Il faut alors faire l'analyse du précipité, et doser ou le soufre ou l'arsenic. Le poids du soufre est déterminé en traitant le sulfure par l'acide azotique ; l'acide sulfurique produit est précipité à l'état de sulfate de baryte ; le poids de ce dernier fait connaître celui du soufre.

Pour déterminer le poids de l'arsenic, on traite le précipité par l'acide azotique et le chlorate de potasse ; il en résulte de l'acide arsénique, qui est dosé à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Quelques chimistes traitent le résidu de sulfure d'arsenic et de soufre par l'ammoniaque, en se fondant sur la solubilité du sulfure dans cet alcali ; le résidu est du soufre pur. Mais il est utile de remarquer que le soufre étant légèrement soluble dans une dissolution ammoniacale de sulfure d'arsenic, le résultat obtenu n'est qu'approximatif.

Séparation de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique. — Lorsqu'une liqueur contient à la fois de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique, on peut séparer et doser ces acides par trois procédés différents.

Le premier consiste à ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque à la liqueur contenant les deux acides, et à précipiter l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. L'acide arsénieux qui reste en dissolution est dosé à l'état de sulfure d'arsenic AsS^3.

En suivant le second procédé, on dose également l'acide arsénique sous la forme d'arséniate ammoniaco-magnésien ; mais une autre partie de la substance à analyser est dissoute dans l'acide chlorhydrique, et l'acide arsénieux contenu dans cette dissolution est dosé par une méthode indirecte, basée sur la propriété que possède l'acide arsénieux de réduire le chlorure d'or, en passant lui-même à l'état d'acide arsénieux.

Le poids de l'or peut servir à calculer celui de l'acide arsénieux, 100 parties d'or correspondant à 75,4 parties d'acide arsénieux.

On emploie ordinairement une dissolution de chlorure d'or et de sodium ; on ajoute un excès de cette dissolution à la liqueur arsénieuse, dans laquelle il ne doit se trouver aucun corps oxydant. Après quelques jours de repos, l'or est complétement précipité ; il faut le détacher avec soin des parois du vase où il adhère, le recueillir sur un filtre, et le calciner. La liqueur filtrée doit être mise à part pour s'assurer si, après quelques jours, elle ne précipite plus d'or métallique.

Il faut également, en se servant du troisième procédé, partager la matière à doser en deux parties égales : dans la première, l'acide arsénique est déterminé par l'une des méthodes que nous avons décrites ; dans la seconde, on évalue la quantité d'acide arsénieux à l'aide d'une liqueur titrée d'iode.

Ce métalloïde transforme instantanément, au sein d'une liqueur alcaline, l'acide arsénieux en acide arsénique.

$$AsO^3 + 2NaO + 2I = AsO^5 + 2NaI.$$

Pour préparer la liqueur titrée, on dissout un poids déterminé d'iode dans une dissolution d'iodure de potassium, que l'on amène ensuite à un volume déterminé en y ajoutant une suffisante quantité d'eau. On connaît alors la quantité d'iode qui se trouve dans un volume donné de cette liqueur, et par suite la quantité d'acide arsénieux auquel correspond ce volume, puisque 2 équivalents d'iode transforment 1 équivalent d'acide arsénieux en acide arsénique.

La dissolution que l'on veut analyser ne contenant que de l'acide arsénieux libre ou combiné avec les bases, on en prend un volume connu et on y ajoute une solution d'amidon ; puis on y verse goutte à goutte avec une burette graduée, la dissolution titrée d'iode, jusqu'à ce que le liquide devienne bleu. Tant que la liqueur contient de l'acide arsénieux, elle reste incolore ; mais aussitôt que l'oxydation est complète, elle se colore en bleu intense par la plus petite quantité d'iode ajouté en excès. On note les divisions de la burette que l'on a employées pour produire cette réaction, et l'on obtient par le calcul le poids de l'acide arsénieux.

La solution d'acide arsénieux sur laquelle on opère ne doit contenir aucune substance pouvant agir sur la liqueur titrée d'iode (*sulfites*, hyposulfites, chlore, etc.).

Cette dissolution s'altérant rapidement à cause de la volatilité de l'iode, il est nécessaire, avant chaque analyse, d'en déterminer le titre exact à l'aide d'une dissolution normale d'acide arsénieux préparée en dissolvant dans l'eau bouillante 10 grammes d'acide arsénieux et 20 grammes de bicarbonate de soude. Après le refroidissement, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 1 litre de cette dissolution. On met dans un vase à précipiter 10 centimètres cubes de cette liqueur, additionnée d'empois d'amidon ; et à l'aide d'une burette graduée, on y verse goutte à goutte la dissolution d'iode, jusqu'à ce que le liquide possède une coloration bleue, qui persiste par l'agitation. De cette manière, on connaît le volume de liqueur normale qui correspond à 100 milligrammes d'acide arsénieux, ce qui sert pour les déterminations ultérieures. (M. CHANCEL.)

Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales. — L'arsenic existe dans un grand nombre d'eaux minérales, combiné généralement à la chaux ou à l'oxyde de fer. Il se rencontre plutôt dans les dépôts ocreux que produisent ces eaux, parce que les sels qu'il forme, se trouvant dissous dans un excès d'acide carbonique, sont précipités au contact de l'air. Les eaux contiennent $0^{gr},0003$ à $0^{gr},001$ par litre ; aussi, pour doser l'arsenic, il est nécessaire d'opérer sur 60 ou 80 litres d'eau. Il faut, pour doser l'arsenic dans une eau minérale, commencer par traiter à chaud le résidu de l'évaporation de l'eau ou les dépôts ocreux par un excès d'acide sulfurique,

carboniser légèrement les matières organiques sans faire évaporer le liquide jusqu'à siccité et ajouter de l'eau distillée; ensuite, on fait bouillir pour dissoudre les acides arsénieux et arsénique, on filtre et l'on introduit le liquide dans un ballon, avec du zinc et de l'acide sulfurique. Ce ballon communique avec un tube en U rempli de coton et de chlorure de calcium, et avec deux appareils à boules contenant de l'acide azotique. L'hydrogène arséniqué qui se dégage est transformé en acide arsénique; l'acide azotique contenu dans les deux boules est évaporé à siccité; le résidu, qui n'est que de l'acide arsénique, est redissous dans l'eau et dosé par l'azotate d'argent ammoniacal. La quantité d'acide arsénique peut être déterminée en pesant le précipité d'arséniate d'argent, ou bien par la méthode volumétrique, en préparant une liqueur normale d'azotate d'argent, qu'on verse goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée dans la dissolution d'acide arsénique saturée d'ammoniaque. Connaissant le nombre de divisions de la burette qu'il faut employer pour précipiter un décigramme d'acide arsénique, il est facile de trouver par une proportion la quantité d'acide arsénique contenue dans l'eau essayée. (M. O. HENRY.)

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE.

ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.

On obtient un arséniure d'hydrogène solide, qui se présente sous forme de flocons d'un brun châtain, quand on place de l'arsenic au pôle négatif d'une pile dont on se sert pour décomposer l'eau. (H. DAVY.) Ce même composé se produit abondamment quand on décompose l'arséniure de potassium par l'eau, ou quand on plonge une lame de zinc dans une dissolution étendue d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

(GAY-LUSSAC et THENARD.)

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ OU ARSÉNIQUÉ. AsH^3.

As.....	937,50.....	96,15.....	1 vol.
H^3.....	37,50.....	3,85.....	6 vol.
	975,00	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

L'hydrogène arsénié est gazeux; il se liquéfie à — 30°. Sa densité est 2,695. (M. DUMAS.) Son odeur est désagréable et fortement alliacée. Il n'exerce aucune action sur la teinture de tournesol. L'eau en dissout à peu près le cinquième de son volume. L'essence de térébenthine absorbe rapidement ce gaz en formant un précipité blanc et en prenant une réaction acide.

Exposé à l'influence de l'air humide, l'hydrogène arsénié donne naissance à de l'eau et à un dépôt arsenical d'un brun noir.

La chaleur le décompose en hydrogène et en arsenic métallique. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi de l'appareil de Marsh.

L'électricité lui fait éprouver une décomposition semblable.

Il est combustible et brûle avec une flamme blanchâtre; cette combustion produit de l'eau, de l'acide arsénieux, et l'on observe en même temps un dépôt d'arsenic. Le chlore, le brôme, l'iode, décomposent l'hydrogène arsénié en s'emparant de son hydrogène; l'action du chlore produit un dégagement de chaleur et une vive lumière. L'expérience doit être faite sur de très-petites quantités de gaz et avec beaucoup de prudence pour éviter une explosion.

L'hydrogène arsénié est très-vénéneux : un chimiste allemand, Gehlen, mourut pour en avoir respiré une petite quantité.

Le soufre, le phosphore, l'étain, le potassium, le sodium, décomposent l'hydrogène arsénié sous l'influence de la chaleur, se combinent avec l'arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

L'hydrogène arsénié n'est pas absorbé par les alcalis. Il réduit plusieurs sels métalliques, et principalement les sels d'argent. Dans ce cas, l'arsenic et l'hydrogène s'oxydent en passant à l'état d'eau et d'acide arsénique, tandis que le métal se précipite. Quelquefois l'arsenic reste à l'état de liberté.

ANALYSE.

On analyse l'hydrogène arsénié en chauffant un volume connu de ce gaz avec des métaux, tels que le potassium, le sodium, l'étain, qui se combinent avec l'arsenic et l'hydrogène libre.

On reconnaît, par l'expérience, qu'un volume d'hydrogène arsénié contient 1 volume 1/2 d'hydrogène. En retranchant de la densité de l'hydrogène arsénié 2,6950, une fois et demie la densité de l'hydrogène 0,1038, le reste 2,5912 représente le poids de la vapeur d'arsenic contenue dans 1 volume d'hydrogène arsénié. Ce dernier nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur d'arsenic qui est représentée par 10,6. (M. MITSCHERLICH.)

Un volume d'hydrogène arsénié contient donc 1 volume 1/2 d'hydrogène et 1/4 de volume de vapeur d'arsenic.

La formule AsH^3 représente 1 volume de vapeur d'arsenic et 6 volumes d'hydrogène, ou 4 volumes d'hydrogène arsénié.

PRÉPARATION.

On prépare l'hydrogène arsénié par les procédés suivants :

1° En traitant un alliage d'arsenic et d'étain par l'acide chlorhydrique :

$$AsSn^3 + 3HCl = 3SnCl + AsH^3.$$

Cet alliage s'obtient en fondant 1 partie d'arsenic et 3 parties d'étain dans un creuset.

2° En attaquant un alliage d'arsenic et de zinc par l'acide sulfurique hydraté :

$$AsZn^3 + 3(SO^3,HO) = AsH^3 + 3(ZnO,SO^3).$$

L'alliage d'arsenic et de zinc qui sert à cette préparation peut être obtenu facilement en fondant, dans une cornue de grès, des quantités égales de zinc granulé et d'arsenic en poudre. Pour produire l'hydrogène arsénié, on attaque l'alliage par de l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau. L'expérience est effectuée en introduisant le mélange dans un ballon A (*fig.* 351), on détermine la réaction en chauf-

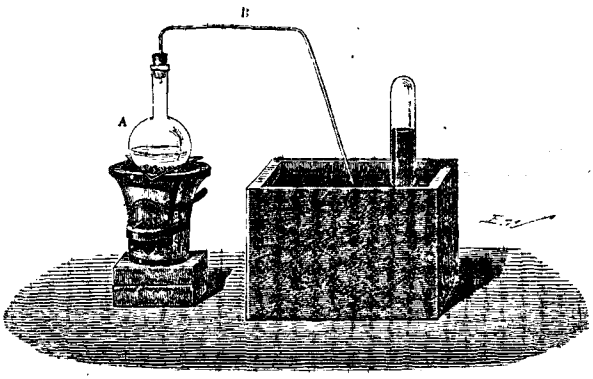


Fig. 351.

fant légèrement; le gaz se dégage par le tube abducteur B *et est recueilli dans la cloche* C *placée sur la cuve à mercure.* (M. SOUBEIRAN.)

3° En mettant une dissolution arsenicale en présence de l'hydrogène à l'état naissant.

Le gaz préparé par ces différentes méthodes n'est pas pur; il renferme toujours une certaine quantité d'hydrogène, dont on peut constater la présence au moyen d'une dissolution de sulfate de cuivre qui absorbe l'hydrogène arsénié et laisse un résidu d'hydrogène pur.

L'hydrogène arsénié étant un des gaz les plus délétères que l'on connaisse, on ne saurait prendre trop de précautions en le préparant ; la plus légère fuite dans l'appareil deviendrait dangereuse pour l'opérateur.

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE CHLORE.

CHLORURE D'ARSENIC. $AsCl^3$.

As.....	937,50.....	41,35	1 vol.
Cl^3.....	1329,60.....	58,65.....	6 vol.
	2267,10	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Le chlorure d'arsenic est un liquide incolore, oléagineux, fumant, qui bout à 132° et reste liquide à — 29°. La densité de sa vapeur est égale à 6,3. Il est décomposé par l'eau en acides chlorhydrique et arsénieux, ce qui permet de déterminer facilement sa composition.

Le chlorure d'arsenic se combine avec le gaz ammoniac et forme le composé $AsCl^3,7AzH^3$. (M. H. Rose.)

On prépare le chlorure d'arsenic en faisant agir le chlore sur l'arsenic métallique. L'arsenic est placé dans une cornue D (*fig.* 352) chauffée par la lampe à double courant H; un courant de chlorure sec dégagé de

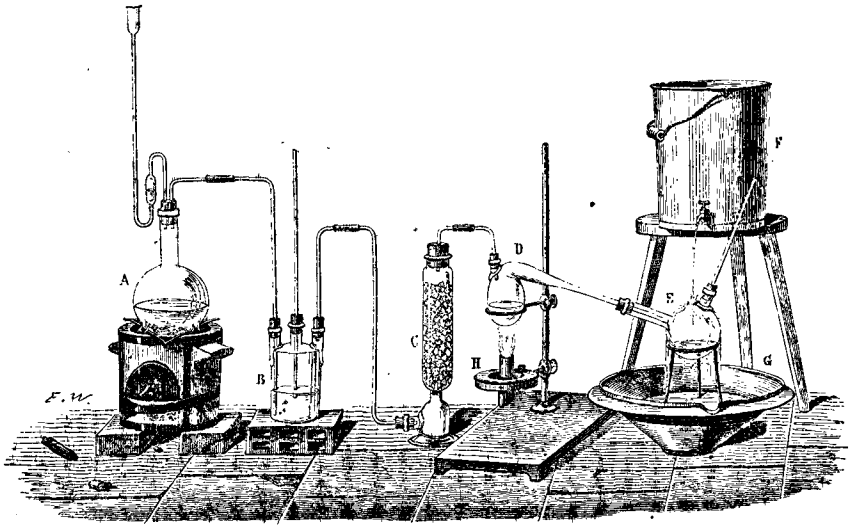


Fig. 352.

l'appareil A, B, C arrive sur l'arsenic en fusion; le chlorure d'arsenic formé est condensé dans le ballon tubulé E, muni d'un tube de sûreté, et rafraîchi continuellement par un filet d'eau froide coulant du réservoir E dans la terrine C. Dans ce cas il est coloré en jaune par un excès de chlore qu'on lui enlève en le distillant avec de l'arsenic pulvérisé. On obtient aussi le chlorure d'arsenic en distillant un mélange d'acide arsénieux, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique en grand excès; ou un mélange de 6 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'arsenic. Quand on distille un mélange d'arsenic et de protochlorure de mercure, on obtient un sublimé brun dont la composition peut être représentée par Hg^2ClAs. (M. Capitaine.)

Le chlorure d'arsenic peut former avec le bichlorure de soufre les deux combinaisons : $AsCl^3,2SCl$; $AsCl^3,3SCl$. L'eau les décompose en donnant des acides arsénieux, sulfureux, sulfurique et un dépôt de soufre. La première combinaison est un liquide brun qu'on obtient en faisant agir lentement le chlore sur le réalgar à la température ordinaire. La seconde se présente sous le même aspect que la première; elle se produit par l'action du chlore à froid sur le trisulfure d'arsenic.

(M. H. Rose.)

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE BROME.

Le bromure d'arsenic $AsBr^3$ est un corps solide qui cristallise en prismes allongés; il entre en fusion vers + 20° et bout à 22°. Il se décompose en acide arsénieux et en acide bromhydrique quand on le met en contact avec une grande quantité d'eau.

On prépare le bromure d'arsenic en distillant du brôme avec un excès d'arsenic pulvérisé, qu'on a eu soin d'ajouter peu à peu, car la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. (SÉRULLAS.)

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC L'IODE.

L'iodure d'arsenic AsI^3 est un corps solide, qui se présente sous forme de lamelles brillantes, d'un rouge de brique. Il est fusible et volatil; on peut le sublimer en grande partie sans qu'il s'altère. Un grand excès d'eau dissout l'iodure d'arsenic sans laisser de résidu; mais quand on le fait digérer avec une petite quantité d'eau, il se décompose en formant de l'acide iodhydrique et une combinaison particulière d'iodure d'arsenic, d'acide arsénieux et d'eau. L'alcool dissout l'iodure d'arsenic en formant, avec les deux éléments de ce corps, des composés non encore étudiés.

On prépare l'iodure d'arsenic par voie sèche en distillant un mélange de 3 parties d'iode et de 1 partie d'arsenic. On peut aussi l'obtenir par voie humide en faisant digérer 10 parties d'iode et 3 parties d'arsenic avec 100 parties d'eau; la liqueur décantée et soumise à l'évaporation abandonne des cristaux rouges d'iodure d'arsenic hydraté. Ces cristaux, chauffés jusqu'à ce qu'ils entrent en fusion, donnent de l'iodure d'arsenic anhydre. (M. PLISSON.)

L'iodure d'arsenic peut se combiner par voie de fusion avec une nouvelle quantité d'iode.

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE FLUOR.

Le fluorure d'arsenic $AsFl^3$ est un liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 63°. Sa densité est égale à 2,73. Il attaque fortement le verre en formant du fluorure de silicium et de l'acide arsénieux. L'eau le décompose en acide arsénieux et en une combinaison de fluorure d'arsenic et d'acide fluorhydrique, qui paraît être analogue avec l'acide hydrofluosilicique. Le fluorure d'arsenic se combine avec le gaz ammoniac.

On prépare le fluorure d'arsenic en distillant dans un appareil de platine ou de plomb un mélange de 5 parties de spath fluor, 4 parties d'acide arsénieux et 10 parties d'acide sulfurique concentré.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE.

L'arsenic peut, comme le phosphore, se combiner avec le soufre en un grand nombre de proportions. On connaît cinq sulfures d'arsenic qui sont représentés par les formules suivantes :

$$As^6S - AsS^2 - AsS^3 - AsS^5 - AsS^{16}.$$

SOUS-SULFURE D'ARSENIC. As^6S.

As^6.....	5625,00.....	96,57
S.....	200,00.....	3,43
	5825,00	100,00

Ce sulfure est d'un brun noirâtre; il est insoluble dans l'eau; il s'enflamme facilement lorsqu'on le chauffe dans l'air à la température de 100°. Il se décompose par la distillation en abandonnant de l'arsenic.

On l'obtient en traitant le bisulfure AsS^2 (réalgar) par une dissolution concentrée de potasse.

BISULFURE D'ARSENIC. AsS^2 (RÉALGAR).

As....	937,50.....	70,09
S^2.....	400,00.....	29,91
	1337,50	100,00

Le réalgar existe dans la nature; dans certains gisements de la Hongrie, de la Saxe, de la Bohême, et de la Transylvanie, on le trouve sous la forme d'un corps insoluble dans l'eau, d'un beau rouge brun ; sa poussière est d'un jaune orangé

Ce sulfure doit être considéré comme un sulfacide; il s'unit facilement aux sulfures alcalins pour former des sulfosels. Il est décomposé par la potasse ; il se forme dans ce cas de l'arsénite de potasse, du sous-sulfure d'arsenic As^6S qui se précipite, et une combinaison soluble de bisulfure d'arsenic et de sulfure de potassium.

Au Vésuve, à l'Etna et dans les environs d'autres volcans, il se rencontre en cristaux dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique, dont la base repose sur une arête. Le réalgar se trouve également en stalactites volumineuses près d'un volcan, dans l'île de Ximo, au Japon.

Le réalgar peut être obtenu artificiellement en chauffant un mélange de 1 équivalent d'arsenic et de 2 équivalents de soufre, ou bien un mélange de 2 équivalents d'acide arsénieux et de 5 équivalents de soufre. On le purifie ensuite par sublimation.

Le réalgar est employé comme matière colorante. Il sert en outre à préparer le *feu indien*, qui se compose de 2 parties de réalgar, 24 parties

de nitre et 7 parties de fleurs de soufre : ce mélange produit en brûlant une lumière blanche très-éclatante.

TRISULFURE D'ARSENIC (ORPIMENT). AsS^3.

As.....	937,50.....	60,98
S^3.....	600,00.....	39,02
	1537,50	100,00

Ce sulfure correspond par sa composition à l'acide arsénieux AsO^3. Il se rencontre dans la nature, ordinairement en masses lamelleuses jaunes et brillantes et très-rarement en cristaux nettement terminés ; sa forme est celle d'un prisme oblique. Il est presque toujours mêlé d'acide arsénieux. L'orpiment le plus estimé est tiré de la Perse et de la Chine.

L'orpiment est solide, d'une belle couleur jaune ; chauffé en vase clos, il commence par fondre, et se sublime ensuite sans altération.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme pâle et se transforme en acide sulfureux et en acide arsénieux. L'acide azotique et l'eau régale le décomposent.

Le trisulfure d'arsenic est un sulfacide très-puissant ; il se combine avec tous les sulfures alcalins, se dissout dans les alcalis fixes, dans l'ammoniaque, dans une dissolution de borate de soude et chasse à l'aide de l'ébullition l'acide carbonique des carbonates alcalins en produisant des sulfosels et des arsénites.

L'orpiment préparé par voie sèche est insoluble dans l'eau ; toutefois il s'y dissout en petite quantité lorsqu'il s'est formé par voie humide ; il est beaucoup moins vénéneux que l'acide arsénieux : aussi a-t-on proposé d'employer les dissolutions d'acide sulfhydrique pour combattre les empoisonnements produits par l'acide arsénieux.

PRÉPARATION.

On obtient le trisulfure d'arsenic : 1° en distillant un mélange en proportions convenables d'arsenic ou d'acide arsénieux avec du soufre ; 2° en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénieux.

USAGES.

L'orpiment et le réalgar sont employés comme matières colorantes, principalement dans l'impression sur toiles ; on les fait dissoudre dans l'ammoniaque, qui, en s'évaporant, les laisse déposer avec leur couleur primitive. Ces sulfures sont aussi employés pour désoxygéner l'indigo et le rendre soluble dans l'eau.

Les Chinois se purgent en avalant un liquide acide qu'ils laissent séjourner dans des vases faits avec du réalgar natif.

PENTASULFURE D'ARSENIC.

As.....	937,50	.....	48,39
S^5.....	1000,00	.....	51,61
	1937,50		100,00

Ce sulfure est jaune, insoluble dans l'eau ; il fond à une température qui dépasse 100°, et conserve après la fusion une couleur rougeâtre ; il se sublime sans s'altérer ; l'alcool le décompose en partie, et lui communique une teinte brune. Placé sur un papier de tournesol, il le rougit légèrement. Il se dissout dans les alcalis, dans les sulfures alcalins, dégage l'acide carbonique des carbonates, et se comporte comme un sulfacide.

On le prépare en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénique, ou en traitant l'arséniate de potasse par l'acide sulfhydrique et décomposant par l'acide chlorhydrique le sulfosel ainsi formé.

PERSULFURE D'ARSENIC.

As.....	937,50	.....	20,66
S^{18}.....	3600,00	.....	79,34
	4537,50		100,00

Le persulfure d'arsenic s'obtient en précipitant par l'alcool une dissolution neutre de sulfarséniate de potassium, filtrant la liqueur, et évaporant les deux tiers environ de l'alcool ajouté ; la liqueur donne par le refroidissement des paillettes cristallines jaunes et brillantes de persulfure d'arsenic. (Berzelius.)

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE SÉLÉNIUM.

Le sélénium fondu peut dissoudre une certaine quantité d'arsenic ; il se forme ainsi un composé d'un brun noir, d'une cassure brillante, qu'on peut séparer facilement de l'arsenic ou du sélénium en excès, car il est moins volatil que chacun de ces deux corps. Il distille au rouge blanc, en se décomposant partiellement.

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE PHOSPHORE.

Le phosphore et l'arsenic forment un composé noir, à cassure brillante, qu'on obtient en fondant un mélange à parties égales de ces deux corps à l'abri de l'air ou sous une couche d'eau.

CARBONE

ÉQUIVALENT : C = 75,00.

Le carbone est un corps solide, inodore, insipide, infusible et fixe aux plus hautes températures qu'on puisse atteindre dans les fourneaux. Le charbon soumis à l'action d'une pile très-énergique peut être fondu et même volatilisé. Voici les principales expériences faites par M. Despretz pour constater ces propriétés du carbone.

Une baguette de charbon de 4 millimètres de diamètre sur 5 de longueur a été placée dans l'œuf connu sous le nom d'*œuf électrique*, on y a fait le vide, puis on a dirigé successivement le courant de 100, de 200 et enfin de 600 éléments de Bunsen, disposés en séries parallèles de 100. On voit le charbon dégager une lumière de plus en plus intense et, sous le feu de 600 éléments, se volatiliser et remplir l'œuf d'une vapeur noire de charbon; cette vapeur se dépose sur les parois du ballon en poudre cristalline.

De petits fragments de charbon de sucre, placés dans un creuset de la même matière, exposés pendant peu de temps au pôle négatif et recevant la chaleur du pôle positif d'une pile de 600 éléments se réunissent en une seule masse et se soudent au creuset.

Dans une autre expérience, où les charbons de sucre, disposés comme précédemment, sont fortement chauffés, on a cru voir deux petits fragments se rapprocher et se confondre en un seul, comme deux gouttes liquides.

Du charbon d'essence de térébenthine réduit en poudre grossière, traité comme le charbon de sucre, se réunit en une masse noirâtre.

Une baguette d'anthracite de 1 millimètre de diamètre et de 3 centimètres de longueur se courbe sous la double influence d'une pile de 200 éléments et d'une forte lentille; l'anthracite fond facilement lorsqu'elle est soumise à l'action des trois sources calorifiques les plus puissantes : la pile, le chalumeau à hydrogène et la lumière solaire.

Le diamant, traité comme le charbon de sucre, devient noir, conducteur de l'électricité et augmente de volume. Quelquefois on trouve des globules fondus dans les fentes qui se produisent dans les diamants pendant la durée des expériences.

Le diamant, le charbon de sucre, le charbon d'essence de térében-

thine ne produisent, dans les expériences précédentes, que du graphite, quelle que soit la durée de l'opération.

Plusieurs des propriétés physiques du carbone sont éminemment variables, telles que la couleur, l'éclat, la dureté, la densité, la sonorité, la faculté de conduire la chaleur et l'électricité ; aussi pourrait-on être porté à considérer comme des corps appartenant à des espèces différentes le diamant, le graphite, le noir de fumée, l'anthracite, le coke, le charbon de bois, qui ne sont cependant que des variétés du carbone.

Le carbone se combine directement avec l'oxygène sous l'influence de la chaleur, et produit deux composés distincts, l'oxyde de carbone CO et l'acide carbonique CO^2. 1 gramme de carbone dégage 2403 unités de chaleur en se transformant en oxyde de carbone, et 8080 unités en se changeant en acide carbonique : ce dernier nombre se rapporte au charbon de bois calciné ; les autres variétés de carbone donnent des nombres plus faibles. (MM. Favre et Silbermann.)

Le carbone brûle d'autant mieux dans l'oxygène et dans l'air qu'il est plus léger ; toutefois, dans un courant d'oxygène pur et sous l'influence d'une température élevée, le charbon le plus dense et le plus dur, qui est le diamant, brûle avec facilité.

L'hydrogène, bien qu'il forme de nombreuses combinaisons avec le carbone, n'exerce aucune action directe sur ce corps.

Le phosphore, l'arsenic, l'azote, le bore, le silicium, le chlore, le brôme et l'iode ne se combinent pas non plus directement avec le carbone.

Le soufre, chauffé avec le carbone, distille sans altération ; mais lorsqu'on fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon incandescent, ces deux corps s'unissent pour produire un liquide connu sous le nom de *sulfure de carbone*.

Les propriétés que nous venons de faire connaître peuvent être considérées comme étant les propriétés caractéristiques du carbone, et sont communes à ses différentes variétés. Nous examinerons maintenant chacune de ces variétés l'une après l'autre, en commençant par le diamant, qui est du carbone pur et cristallisé.

Diamant.

Le diamant occupe la première place parmi les pierres précieuses, par l'importance du commerce auquel il donne lieu, et par l'estime de tous les peuples et de tous les temps. Il est connu de toute antiquité ; déjà à l'époque biblique, il en est fait mention ; le monde romain en faisait le signe de la richesse et l'objet de sa parure.

La véritable nature du diamant est restée longtemps inconnue.

En 1694, les académiciens *del Cimento*, de Florence, constatèrent que le diamant peut brûler au foyer d'un miroir ardent ; ce fait fut confirmé par François-Étienne de Lorraine, qui soumit le diamant à l'action d'un violent feu de forge.

De 1766 à 1776, plusieurs chimistes français, et notamment Macquer, reconnurent que le diamant, garanti du contact de l'air, résiste à l'action de la chaleur.

A la même époque, Lavoisier et Guyton de Morveau remarquèrent que le diamant brûlé dans l'oxygène produit constamment de l'acide carbonique ; d'où ils conclurent que le diamant devait contenir du carbone.

Smithson, Tennant, Allen et Pepis continuèrent ces expériences.

La nature du diamant fut établie par Humphry Davy, qui démontra que ce corps donne en brûlant la même quantité d'acide carbonique que le carbone pur ; que dans cette combustion il ne se produit que de l'acide carbonique, et qu'enfin le diamant, en brûlant dans l'oxygène, ne fait pas varier le volume de ce gaz : Davy conclut de ces expériences que le diamant est du carbone pur. Celles faites de nos jours par MM. Dumas et Stas ne permettent plus d'en douter ; de telle sorte que ce corps si rare et si précieux ne diffère du charbon que par l'arrangement de ses molécules.

Le diamant, réduit en poussière fine, brûle avec une vive lumière quand on le place sur une feuille de platine chauffée au rouge. Si l'on chauffe cette poussière avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, elle se transforme complétement en acide carbonique.

(MM. E. et W. Rogers.)

Le diamant est le corps le plus dur que l'on connaisse. Il ne peut être entamé que par sa propre poussière, et raie au contraire les autres corps, même l'acier trempé.

Le diamant est fixe et infusible, mauvais conducteur de l'électricité. Sa densité varie de 3,50 à 3,55 ; sa chaleur spécifique est de 0,1192. (MM. De la Rive et Marcet.) Soumis à l'insolation, il devient très-phosphorescent. Il acquiert par le frottement l'électricité positive.

Le diamant se rencontre sous trois états naturels différents : il est cristallisé, cristallin ou amorphe.

Les diamants sont généralement incolores, transparents et vitreux ; mais ils présentent aussi quelquefois des teintes bleues, vertes, jaunes, rosées ou noirâtres. Les diamants verts deviennent bruns quand on les soumet à une forte calcination. (M. Wœhler.)

La poudre de diamant a une couleur grise ; on pourrait attribuer cette teinte aux particules d'acier provenant du mortier dans lequel on a pulvérisé le diamant ; mais la poudre reste grise quand on la traite par l'eau régale, qui dissout l'acier, et qu'on la lave ensuite avec soin.

Le diamant cristallisé est celui que nous admirons au sortir de la taille et qui entre dans les parures ; ses principales formes cristallines sont

l'octaèdre A (*fig.* 353) qui, le plus souvent, est la forme dominante, mais l'octaèdre simple est assez rare, ainsi que le cube B (*fig.* 353) et l'octaèdre

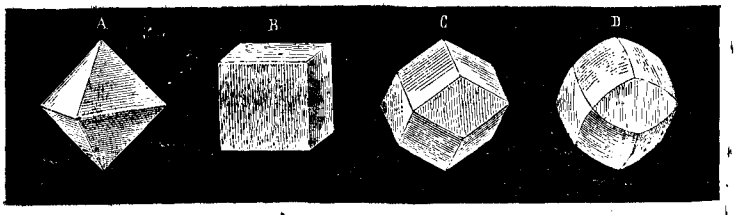


Fig. 353.

pyramidé (*fig.* 354), le dodécaèdre rhomboïdal est très-fréquent soit simple C (*fig.* 353); soit curviligne D (*fig.* 353) ou dérivant de l'octaèdre

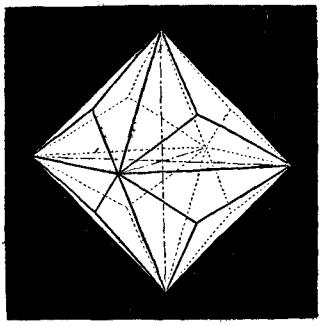


Fig. 354.

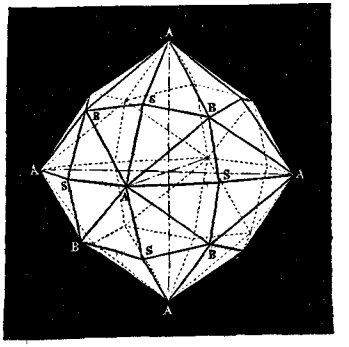


Fig. 355.

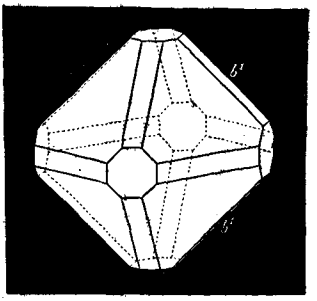


Fig. 356.

A,A,A,A,A, Angles à huit faces correspondant aux angles de l'octaèdre. — B,B,B,B, Angles à six faces correspondant aux angles du cube. — S.S,S,S, Angles à quatre faces correspondant aux milieux des faces du dodécaèdre. — SA, Arêtes joignant les angles de l'octaèdre. — SB, Arêtes joignant les angles du cube. — AB, Arêtes joignant les angles du cube à ceux de l'octaèdre.

par un pointement à six faces sur chacune de ses faces, ce qui constitue l'hexakisoctaèdre ou solide à quarante-huit faces (*fig.* 355). Le triforme (*fig.* 356) est très-rare : le Muséum d'Histoire naturelle en possède un très-joli échantillon. Ces formes appartiennent au système cristallin régulier; elles sont ordinairement modifiées par un grand nombre de facettes. Par suite de ces modifications multipliées, les faces du diamant paraissent souvent courbes; d'autres fois elles le sont réellement, et leurs intersections se font suivant des arêtes curvilignes. Les cristaux de diamants offrent quelquefois des *macles*.

L'École des Mines possède un très-beau diamant, composé de deux cristaux croisés à angles droits (*fig.* 357). Le Muséum d'Histoire naturelle possède également une macle intéressante, elle se présente sous la forme

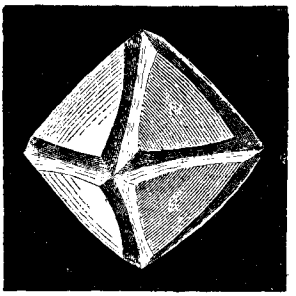


Fig. 357.

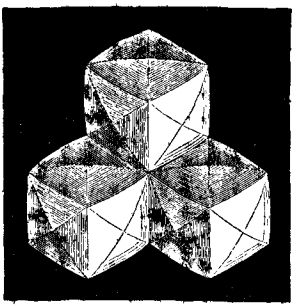


Fig. 358.

d'une espèce de rosette composée de trois dodécaèdres accolés sous un angle de 60°; elle offre un angle rentrant triple (*fig.* 358). Les dodécaèdres qui forment cette macle portent sur leurs faces un pointement quadruple. Ce sont donc en réalité des cristaux à quarante-huit faces.

(DUFRÉNOY.)

La cassure du diamant est généralement lamelleuse à cause de la facilité et de la netteté de ses clivages. Les lapidaires mettent cette propriété à profit pour abréger l'opération de la taille.

Le diamant jouit à un haut degré de la réfraction simple. Le pouvoir réfringent et dispersif du diamant donne au diamant taillé ses beaux effets de lumière. Newton, remarquant que tous les corps combustibles ont un indice de réfraction considérable, fut amené à soupçonner le premier la combustibilité du diamant. Cependant nous devons ajouter que la combustibilité du diamant avait déjà été pressentie. Dans un ouvrage sur les pierres précieuses, publié au commencement du dix-septième siècle, par Anselme Boèce de Boot, nous trouvons une note sur le diamant, dans laquelle l'auteur, en indiquant les moyens de distinguer les diamants vrais des faux, émet l'opinion que le diamant pourrait bien être un corps combustible (1).

(1) Le propre du véritable diamant consiste à ce qu'il reçoive la teinture, qu'il se l'applique et unisse tellement, qu'au lieu que ses rayons brillants et animés en soient arrestés et retenus, elle aide à les repousser et à les darder plus loin. Cette teinture ne peut être appliquée à point d'autres pierres précieuses; de telle sorte qu'elle y anime un feu plus brillant, et les fasse éclater à la façon du vray diamant. Partout les lapidaires ont coutume de distinguer par cette marque le vray diamant du faux et des autres pierres précieuses. Or, cette teinture se fait avec du mastic épuré où l'on ajoute fort peu d'yvoire bruslé et réduit en une ressemblance de fleur de farine noire, afin qu'elle en soit rendue noire. Après, le mastic doit être chauffé comme aussi le diamant; et ce afin qu'estant mis sur le mastic il y adhère, incontinent, d'une vraie et forte union; et serve à animer

Les nombreuses tentatives faites pour obtenir le diamant par des procédés artificiels ont échoué jusqu'à présent. Théoriquement, la production artificielle du diamant est possible ; mais si la cristallisation du

et à jeter ses rayons de tous costés. Toutes les autres pierres diaphanes repoussent cette union. Car estant mises sur cette teinture, la vue est terminée, ou dans la superficie de la pierre précieuse ou dans la teinture; en sorte que certaines parties de la superficie se laissent apercevoir, et les rayons de la vue n'y sont pas réfléchis, il semble que cette réflexion se fasse comme par des rayons obscurs et nuageux que la superficie de la pierre précieuse trâmet à nostre vue. Les contrefaiseurs pour prévenir et couvrir ces marques de cognoistre le vray diamant d'une autre pierre précieuse, expriment l'huile d'un grain de froment par le moyen d'un fer chaud qu'ils teignent ou avec de suye, de poix, ou de la poudre noire de l'yvoire bruslé, et le mettent dessous le faux diamant ou pierre précieuse, de telle sorte qu'il intervienne quelque espace vide entre le diamant et la teinture. Car ainsi le diaphane qui est composé partie de la pierre, partie de l'air, et lequel est assez spacieux empêche que la vue ne soit terminée facilement en la superficie de la teinture noire et non resplendissante, et que ses rayons n'y soient arrestés. Par ce moyen quelqu'autre pierre précieuse peut si bien représenter le vray diamant que les plus experts joailliers y sont souvent trompés. Quelques uns par la mesme façon couchent dessous un morceau de soye noire. Les autres y jettent un miroir si à propos et si exactement que le faux diamant brille, esclatte et est animé tout ainsi qu'un vray et naturel diamant ; en sorte que l'on ne le saurait recognoistre facilement et commodément, si l'on ne le tire du chaton, ou que l'on l'esprouve par la lime. Mais il est difficile de sçavoir pourquoi le vray diamant seul reçoit la teinture, et non pas les autres pierres précieuses. J'estime que cette mutuelle et amie union procède d'une certaine ressemblance qui réside dans la matière et qualité, c'est-à-dire dans toute leur nature, et les semblables se plaisent et sont conservés avec leurs semblables. Car les choses qui ont une semblable matière s'embrassent et se meslent mutuellement. Pour cela les choses aqueuses se meslent avec les aqueuses, les huileuses avec les huileuses, et les mercurielles avec les mercurielles, et les ensoufrées avec les ensoufrées (pour parler en chimiste). Les choses qui ont une matière dissemblable ne se conjoignent pas : ainsi l'eau ne peut pas estre meslée avec l'huile, quoyque l'huile soit humide, parce qu'elle est chaude et de matière de feu. La gomme des cerisiers peut se mesler dans l'eau, et être dissoute dans icelle ; à cause qu'elle est de la matière de l'eau, la gomme de mastic jamais parce qu'elle est de nature de feu, et pour cette raison elle est jointe facilement à l'huile, dont elle peut aussi être dissoute, comme toutes les autres choses quelques qu'elles soient qui sont de nature de feu et *qui peuvent être facilement changées en flamme*. Puisque donc le mastic qui est de nature ignée peut estre uny facilement au diamant, c'est un signe que cette union se fait à cause de la ressemblance de la matière, et que la matière du diamant est *ignée et sulphurée* et que l'humide intrèsèque et primogène d'iceluy par le moyen duquel il a été coagulé, a été entièrement *huileux et igné;* mais que l'humide des autres pierres précieuses a été aqueux.

Monardes [1] semble entrer dans cette mienne opinion lorsqu'il rapporte que le diamant ne se trouve que dans les régions très-chaudes, sèches, ignées et sulphurées ; et que jamais dans ces lieux les cristaux ne se trouvent, mais seulement dans les régions froides : parce qu'ils ont besoin pour leur génération d'une matière froide et aqueuse dont les Indes sont destituées. De plus à cause qu'estant échauffée il attire (comme l'ambre qui est de nature ignée) des petites pailles. Il ne faut donc pas s'étonner si la substance grasse, huileuse et ignée du mastic lui puisse tellement être appliquée et unie que la vue n'en soit pas terminée, et qu'elle ne le puisse pas estre ainsi aux autres pierres précieuses. (*Le Parfait Joaillier ou Histoire des pierreries par* Anselme Boece de Boot, *médecin de l'empereur Rodolphe II, annoté par* André Toll, *médecin de Leyde.*)

[1] Nicolas Monardes, *Médecin espagnol du* XVIe *siècle.*

carbone a besoin d'une température que l'homme ne puisse pas produire, si la dissolution du corps doit être effectuée sous des pressions auxquelles nous ne puissions atteindre, si même elle exige une force spéciale qui nous soit encore inconnue, il faudra se résoudre à ne demander le diamant qu'à la nature, car les méthodes ordinaires de cristallisation par fusion et par volatilisation ne peuvent être appliquées au carbone. La fonte de fer est le seul corps qui puisse dissoudre le carbone et le laisser déposer par refroidissement; mais le carbone qui s'en sépare est du graphite, corps noir et opaque.

Soumis à l'action d'une forte chaleur produite par la pile de Bunsen, le diamant se ramollit, se partage en plusieurs fragments, perd sa transparence, augmente de volume, devient noir, et se change en un charbon entièrement comparable au coke. La densité du diamant, qui avant l'expérience était 3,336, devient 2,677 après sa conversion en coke. Ainsi modifié, le diamant raye encore le verre, mais il est devenu assez friable pour qu'on puisse le briser entre les doigts. Certains diamants noirs, appelés *diamants savoyards*, ont pu se produire dans des circonstances analogues. (M. JACQUELAIN.)

Les inductions géologiques n'apprennent rien sur le mode de formation du diamant; ce corps se trouve presque toujours disséminé dans des sables ferrugineux qui constituent des alluvions anciennes. Comme le diamant se rencontre dans ces sables avec plusieurs minéraux tels que le zircon, la topaze, qui proviennent de la désagrégation de roches anciennes, il est probable que le diamant faisait primitivement partie de ces mêmes roches. Depuis quelques années on exploite au Brésil une roche friable composée de grains de quartz faiblement agrégés, qui renferme des diamants; mais cette roche, qui a reçu le nom d'*itacolunite*, est ordinairement regardée comme une roche de transition; de sorte que la formation du diamant peut très-bien être antérieure à celle de l'itacolunite.

Le diamant peut, comme le quartz et la topaze, contenir un liquide très-expansible; ce qui avait fait supposer une origine organique au diamant. (M. BREWSTER.)

Des essais ont été tentés pour démontrer que ce liquide est de l'acide carbonique liquéfié et que le véritable dissolvant du diamant serait cet acide. Mais les tubes de verre employés dans ces expériences n'ont pas offert assez de résistance à la force expansible de l'acide carbonique liquide. (M. SIMMLER.)

Les premiers diamants sont venus des Indes; on les trouvait dans les royaumes de Golconde et de Visapour. Il en est venu aussi du Mogol et de l'île Bornéo. Depuis le commencement du dix-huitième siècle, époque de la découverte des terrains diamantifères dans la province de Minas-Geraes, au Brésil, le mouvement de l'exploitation s'est tourné de plus en plus vers le Nouveau-Monde, qui aujourd'hui alimente presque exclusi-

vement cette branche du commerce. La découverte faite, il y a une quinzaine d'années, de nouvelles mines à Bahia, dont la richesse a été un instant prodigieuse, a renforcé encore ce précieux monopole du Brésil.

La recherche des diamants occupe un grand nombre d'esclaves. Elle se résume en de nombreux lavages des terres apportées à des époques relativement récentes par les torrents et les rivières; souvent on détourne celles-ci pour explorer leurs lits. Les diamants sont généralement empâtés dans certains poudingues connus sous le nom de *carcalho*. Il y aurait une grande erreur à considérer ces carcalhos comme la gangue du diamant. Celle-ci nous est inconnue, et ce n'est que durant le transport à travers des terres ocreuses que la pierre s'empâte ainsi; on ne saurait admettre un seul instant que c'est dans le carcalho que le carbone a cristallisé.

Il paraîtrait que depuis quelques années on a véritablement trouvé le diamant dans sa gangue; on l'y exploiterait sur la rive gauche du Corrego des Bois, sur la Serra du Grammagoa, à quarante lieues de la ville de Fijuco ou Diamantina. (DUFRÉNOY.)

Les diamants dans l'état naturel, prennent le nom de *diamants bruts*. Le commerce de ces diamants a pour marché principal Rio-Janeiro. C'est là que les mineurs viennent apporter par lots, aux maisons françaises, anglaises et hollandaises qui y sont établies, la presque totalité des diamants bruts qui arrivent en Europe. On estime que le Brésil exporte annuellement pour 20 à 25 millions de francs de diamants bruts.

Il y a environ une quinzaine d'années que des sables diamantifères ont été trouvés en Sibérie, près de Kerkanor, sur la pente occidentale des monts Ourals.

Le diamant brut est souvent recouvert d'une croûte raboteuse qui lui laisse la translucidité en lui ôtant sa transparence. Les mines de Bornéo et quelques mines du Brésil l'offrent au contraire à l'état parfaitement limpide et lisse.

Les diamants bruts affectent des teintes variées; le blanc de lait donne souvent à la taille le blanc azuré; le jaune-paille, le blanc de seconde eau: il est du reste très-difficile de prévoir les résultats de la taille, et une longue expérience peut seule offrir quelque sécurité à cet égard, car, il est intéressant d'observer que les mêmes nuances ne donnent pas les mêmes résultats quand les bruts proviennent de mines différentes : ainsi les diamants verts, des mines dites de Rio, blanchissent généralement à la taille, ou restent verts; tandis que les bruns de même nuance provenant de Bahia, deviennent jaunes ou bruns; la couleur rougeâtre des pierres de la mine de Bagagem (Brésil), conserve sa teinte ou se fonce, alors que celles de même nuance provenant de l'île de Bornéo deviennent généralement blanches.

La taille du diamant ne remonte, croit-on, qu'à l'année 1475. Elle serait

due à Louis de Berquem, jeune gentilhomme de Bruges, qui, ayant frotté deux diamants l'un contre l'autre, observa qu'ils s'usaient réciproquement et se réduisaient en poudre. Le premier diamant taillé par cet artiste fut acquis par Charles le Téméraire qui le perdit l'année suivante à la bataille de Grandson.

On taille le diamant, c'est-à-dire on le facette et on le polit au moyen de meules d'acier doux, tournant autour d'un axe vertical et sur lesquelles on répand de la poudre de diamant délayée dans de l'huile. Le mouvement de rotation doit être très-rapide; en moyenne il atteint 2,200 tours à la minute (1).

Le diamant à polir est scellé à l'étain dans une coquille de cuivre qui est maintenue dans une tenaille en acier; cette tenaille chargée d'un poids, presse le diamant sur la meule pendant sa rotation.

Aux Indes, les meules sont de bois très-dur, et, quoique la taille des Indiens soit fort imparfaite, ils obtiennent certains résultats que les lapidaires d'Europe poursuivent encore en vain parce qu'ils peuvent prendre les pierres à contre-fil.

La taille des diamants est une industrie très-importante, et qui occupe un très-grand nombre d'ouvriers; elle est presque entièrement localisée dans la ville d'Amsterdam. Les établissements où elle s'exerce sont appelés *fabriques de diamants;* toutes les fabriques qui, autrefois, faisaient marcher leurs meules à l'aide de manéges y ont substitué aujourd'hui la vapeur.

La meule donne au diamant la forme par facettes et le poli; mais très-souvent le diamant doit subir une opération préliminaire, celle du *clivage.* Cliver un diamant, c'est le fendre en deux parties à l'aide d'un couteau d'acier sur lequel on imprime un choc très-sec à l'aide du marteau. Le diamant se clive toujours suivant une surface parfaitement nette. Les cliveurs appellent ces directions le fil de la pierre et les minéralogistes les nomment faces de clivage. En chaque point d'une pierre un lapidaire exercé trouve toujours le fil. On clive les diamants pour en séparer des parties défectueuses, ou pour en faire plusieurs d'un seul, lorsqu'il y a avantage. Ainsi il y a beaucoup de diamants qui subissent les trois opérations suivantes : on les clive, on les facette et on les polit. Les trois opérations constituent la taille. Avant de faceter les diamants, on les décroûte en opposant diamant contre diamant, et la première forme ainsi obtenue s'appelle *ébauche.* Pour former les facettes on présente ensuite la pierre à la meule, toujours dans le sens de son fil.

Le *brillant* (*fig.* 359) affecte une forme qui est obtenue par le procédé suivant : Qu'on imagine un octaèdre régulier saisi par deux sommets ou

(1) Les détails que nous donnons sur la taille et le commerce des diamants sont tirés en grande partie d'un excellent article que M. Louis Halphen a publié dans le *Dictionnaire du Commerce et de la Navigation.*

deux pointes opposées et qu'on divise, par la pensée, en six parties égales la distance de ces deux pointes, ou en trois parties chaque demi-distance. On supprime au sommet supérieur deux parties, en coupant le diamant; on formera ainsi la table ou face supérieure. Au sommet inférieur et à partir du sommet, on en coupera une partie seulement; on formera ainsi la culasse ou facette inférieure. Le diamant aura deux faces parallèles et seize pans coupés, dont huit inclinés dans un sens et huit inclinés symétriquement en sens inverse.

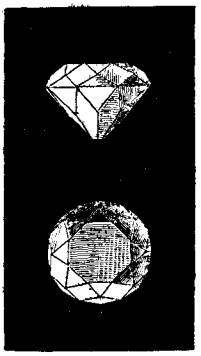


Fig. 359.

Les huit pans supérieurs reçoivent chacun quatre petites facettes et leur réunion forme ce qu'on appelle *la couronne*. Les huit pans inférieurs reçoivent également quatre facettes chacun et leur réunion forme le pavillon. Les petites facettes sont ou des triangles ou des losanges. Dans un brillant, il y a donc soixante-quatre facettes, une *table* et une *culasse*.

Le brillant, ainsi taillé, se vend sous le *nom de recoupé* ou de *double taille*. Mais on ne lui donne quelquefois que treize facettes sur le dessus et neuf sur le dessous, et on le vend sous le nom de *non recoupé* ou *simple taille*. Cette dernière taille n'est usitée que pour les diamants de petite grosseur et qui servent dans la joaillerie pour l'entourage de plus fortes pierres, et pour les parures les plus modestes. Leur prix est nécessairement moins élevé que celui du recoupé. Autrefois la taille des diamants était moins complète : on se bornait à dresser les deux faces principales et à abattre les côtés en biseaux; ces formes que l'on rencontre encore de temps à autre dans le commerce, portent le nom de *pierres en table* ou *pierres faibles*.

On nomme *pierres épaisses* les brillants dont la partie extérieure est seule dressée et la face opposée taillée en prisme.

Le *demi-brillant* est une pierre plate par-dessous et ayant à la partie supérieure une *table* ou une *couronne*, en un mot c'est un brillant recoupé, scié, en deux parties égales.

La *pierre à portrait* est un brillant formé par deux faces parallèles réunies par une mince couronne facetée.

La *briolette* n'a ni dessus ni dessous; elle a la forme d'une petite poire surchargée de facettes sur tous les sens. Aux Indes d'où venaient autrefois exclusivement les briolettes, on a l'habitude de les percer d'un très-petit trou à la partie supérieure. Aujourd'hui quelques lapidaires d'Amsterdam taillent très-bien les briolettes, mais ils ne sont pas encore parvenus à les percer.

Les *pendeloques* ont la forme d'une demi-poire; elles ont une table et une culasse et sont surchargées de facettes du côté de la culasse. Elles sont très-recherchées et achetées à un prix plus élevé que les brillants.

La *rose* (*fig.* 360) a le dessous plat et le dessus s'élève en dôme taillé à facettes au nombre de vingt-quatre. La pointe du dôme pyramidal est formée par la réunion de six faces triangulaires. Six autres triangles appliqués base à base aux précédents ont leurs sommets sur la couleur de la table inférieure. Les six intervalles laissés par ces triangles sont taillés chacun en deux facettes. Une rose ainsi faite s'appelle *rose de Hollande*.

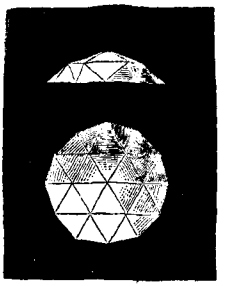


Fig. 360.

La *rose demi-Hollande* n'a que dix-huit facettes.

La *rose de Brabant* en a douze seulement.

Enfin il y a des roses à six facettes et qu'on désigne dans le commerce sous le nom de six faces ou *roses d'Anvers*. De telles roses valent depuis 50 jusqu'à 55 centimes la pièce.

Les seuls diamants bruts qui aient leur utilité directe et qui soient vendus pour n'être ni taillés, ni pulvérisés, sont ceux qu'on appelle *vitriers :* ce sont toujours des pierres de petite dimension à faces convexes et arêtes courbes, et dont les sommets sont nettement accusés. L'expérience a démontré que la réunion d'arêtes courbes en un point présente la plus grande dureté; en effet, ainsi que Wollaston l'a prouvé, ces diamants *fendent* le verre à la manière de coins, tandis que les diamants dont les arêtes sont rectilignes ne font ordinairement que *rayer* le verre. Aussi lorsqu'on monte l'outil des vitriers, on ne laisse saillir qu'un sommet et c'est lui qui coupe le verre. Le diamant vitrier se vend aujourd'hui de 60 à 80 fr. le karat (1).

Les diamants bruts se vendent par lots ou *parties* suivant l'expression commerciale; on a soin de les classer par grosseurs. Le prix du karat est de 90 à 100 francs.

Le diamant brut perd moitié à la taille. On calcule la valeur d'une pierre brute isolée sur le rendement probable à la taille, en ayant soin de faire la part des mauvaises chances, telles que les défauts qui pourront apparaître, *glaces*, *points noirs*, *crapauds*, mauvaise teinte.

(1) L'unité de poids pour toutes les pierres précieuses est le karat, valant 4 grains des anciens poids, ce qui fait qu'en France le karat vaut en milligrammes 205,5. Le karat est universellement adopté dans le commerce de la joaillerie; mais il n'est pas rigoureusement le même dans tous les pays. Au Brésil, il est de 205,750 milligrammes; en Angleterre, 205,409; en Hollande, 205,044; en Espagne, 205,393. Le karat se divise en $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$, $\frac{1}{64}$. Le jeu de poids d'une balance de joaillier doit contenir depuis le poids de 1000 karats jusqu'à ces fractions. Cette balance qui doit trébucher à moins de $\frac{1}{64}$ de karat, se tient à la main, et telle est l'habitude des marchands de diamants, qu'à $\frac{1}{64}$ près la balance de l'essayeur ne la trouverait jamais en défaut. Le mot *karat* vient du nom de la fève d'une espèce d'*Érythrina* du pays des Shangallas, en Afrique, où il se fait un grand commerce d'or. Cet arbre est appelé *kuava*, mot qui signifie *soleil* dans le pays, parce qu'il porte des fleurs et des fruits couleur rouge de feu. Comme les semences sèches de cet arbre sont toujours à peu près également pesantes, les sauvages de ce pays s'en sont servis, de temps immémorial, pour peser l'or. Ces fèves ont été ensuite transportées dans l'Inde, où on les a employées, dans les premiers temps, à peser les diamants. (Bruce.)

Les diamants taillés se vendent par parties classées suivant les grosseurs, et le prix en est fixé au karat.

Les diamants de première eau au-dessous de 3/4 de karat se vendent de 200 à 210 francs le karat; ceux de 1 karat se vendent de 250 à 300 francs.

Pour les pierres précieuses à 1 karat, voici une règle établie d'abord par le célèbre voyageur Tavernier, vulgarisée plus tard par Jeffries, habile joaillier anglais, et que confirme assez généralement la pratique commerciale : *Les prix de deux diamants sont dans le même rapport que les carrés de leurs poids*, pourvu que ces diamants aient la même teinte et ne diffèrent pas par les défauts.

Si donc une pierre de 10 karats est de belle eau, de bonne forme et pure de tous défauts, elle vaudra 100 fois une pierre de 1 karat dans les mêmes conditions, et comme celle-ci vaut aujourd'hui 250 francs, la pierre de 10 karats vaudra 25,000 francs. Une pierre de 3 karats vaudra 9 fois 250 francs. Une pierre de 6 karats vaudra 36 fois 250 francs. Si la pierre de 10 karats est brune ou jaune foncé, elle vaudra 100 fois une pierre de 1 karat légèrement brune ou jaune foncé, laquelle vaut 150 francs, donc elle vaut 15,000 francs.

On pourra toujours appliquer la *règle des carrés* avec sécurité si l'on a bien soin d'estimer préalablement ce que vaudrait une pierre de 1 karat en tous points semblable à celle qui est offerte. Les marchands de diamants n'ont jamais besoin de recourir à cette règle qui se trouve comme toute faite dans leur jugement.

Il existe des diamants, appelés *diamants de nature*, qui se trouvent à l'état brut sous forme sphéroïdale et ne possèdent aucun clivage. On ne peut les tailler par aucun procédé; on en fait de l'égrisée en les pulvérisant dans un mortier d'acier; ils servent pour la taille des diamants et d'autres pierres dures.

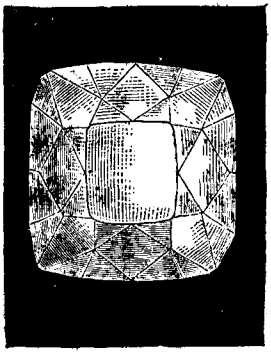


Fig. 361.

Le plus gros des diamants connus est celui du rajah de Matan à Bornéo; il pèse 300 karats, ou plus de 63 grammes.

Le *Régent*, diamant de la couronne de France, pèse 136 carats. Il pesait, dit-on, 410 carats avant d'être taillé; il a une étendue de 30 millimètres sur 31. Il fut acheté deux millions et demi à un Anglais nommé Pitt par le duc d'Orléans, alors régent. On estime que ce diamant vaut le double du prix d'achat à cause de la beauté de sa forme (*fig.* 361) et de sa parfaite limpidité.

Le diamant de l'empereur du Mogol était, d'après Tavernier, semblable à un œuf coupé par le milieu, il était taillé en rose. Tavernier assure qu'il pesait 279 karats, et on l'évalue à 11723000 francs.

Le *Koh-i-Noor* ou *Montagne de lumière*, est un diamant aussi célèbre par son histoire que par ses dimensions.

D'après M. Tennant, ce diamant ne serait qu'un fragment de celui de l'empereur du Mogol qui aurait passé aux souverains de Caboul; et ensuite à Runjet-Sing, roi de Lahore; à la mort de ce souverain, le royaume de Lahore ayant été réuni aux possessions de la Compagnie des Indes, celle-ci devint propriétaire de ce diamant, dont elle a fait cadeau à la reine d'Angleterre. Il pesait alors 186 karats, mais sa forme était mauvaise et son poli peu éclatant, ce qui engagea le gouvernement britannique à le faire retailler. Cette opération dirigée par M. Coster en a fait un diamant sans pareil comme étendue et comme grâce; il est du poids de 103 carats et de la plus grande pureté. Il a une étendue de 43 millimètres sur 40.

L'empereur de Russie possède un très-gros diamant, l'*Orlow;* il pèse 195 karats. Ce diamant, qui avait appartenu aux rois de Perse, fut acheté en 1772, à l'Arménien Shafras par l'impératrice Catherine II; elle le lui paya 2,500,000 francs, plus une pension viagère de 100,000 francs.

Le *diamant d'Autriche* connu également sous le nom de *Grand-Duc de Toscane*, est un diamant d'une teinte jaunâtre du poids de 139 karats 1/2; il est estimé 2,600,000 francs.

Le *Sancy* apporté au roi Henri IV, par Harlay, baron de Sancy, ambassadeur de France à Constantinople, était regardé comme un des plus beaux diamants par la pureté de son eau; il est taillé en double rose de Hollande, et appartient maintenant à la Russie. Il pèse 33 karats 12/16.

Tous les diamants précédents ont été trouvés dans les Indes, le Brésil n'a produit jusqu'à présent que deux diamants célèbres : l'un appartient à la couronne de Portugal, il n'est pas taillé et présente la forme d'un octaèdre arrondi par des facettes, il pèse 95 karats (M. Maw.); l'autre, appelé *l'Étoile du Sud*, a été trouvé en 1853 par une négresse employée aux mines de Bagagem dans la province de Minas-Geraes; c'est le plus gros diamant venu du Brésil, il pesait à l'état brut, 254 karats 1/2. Son propriétaire, M. Halphen, avant de le livrer à la taille, l'avait confié à

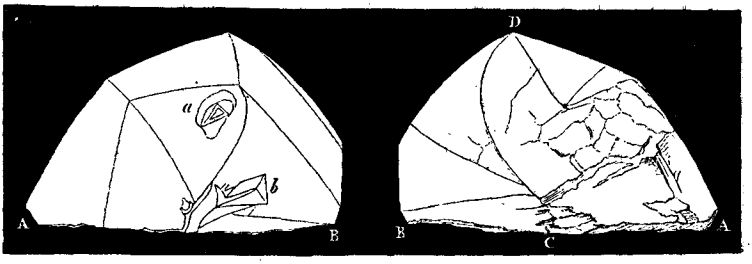


Fig. 362.

Dufrénoy pour en étudier la forme, qui était celle d'un dodécaèdre portant un biseau obtus sur chaque face. Il était aplati sur un côté;

ses faces mates étaient rendues légèrement rugueuses par des stries, dont quelques-unes, disposées d'une manière régulière, offraient la trace des clivages octaédriques propres au diamant; les autres stries formaient une espèce de sablé très-fin, assez analogue à la disposition désignée sous le nom de chagriné, propre à la peau des squales. Cette disposition ôte au diamant la transparence qui lui est propre; de telle sorte qu'il est simplement translucide à la manière d'une glace dépolie; sa pesanteur spécifique est de 3,529. (Fremy.) Les dimensions de ce diamant étaient les suivantes (*fig.* 362 et 363) : AB = 0^m,042; FG = 0^m,042; *de* = 0^m,035; CD = 0^m,027.

Une des faces de ce diamant, présentait une cavité octaédrique assez profonde, placée en *a* (*fig.* 362), elle représentait l'empreinte laissée par un cristal de diamant qui jadis était implantée sur la surface de l'Étoile du Sud. L'intérieur de cette cavité examinée à la loupe montrait des stries octaédriques prononcées. On voyait également en *b* la trace de trois autres diamants, qui étaient groupés sur le diamant principal.

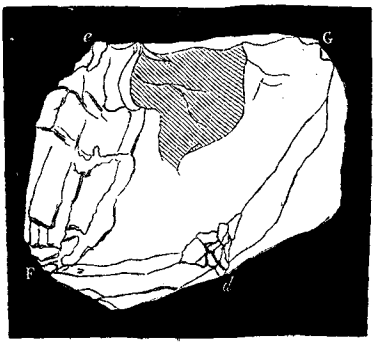


Fig. 363.

La face postérieure de l'Étoile du Sud portait encore la trace de deux diamants, qui ont été détachés à l'époque où elle a été entraînée dans le terrain de diluvium. La base du diamant offrait en *d* (*fig.* 363) des marques d'adhérence de plusieurs autres petits cristaux de diamants. Sur ce côté on remarquait en F une partie plate où le clivage apparaît. Dufrénoy le considérait comme la cassure du point d'attache de ce diamant à sa gangue : la forme générale qu'offrait l'Étoile du Sud, confirme cette opinion. Il n'était pas symétrique, or, l'on sait que les cristaux qui se développent en liberté sont symétriques, tandis que ceux qui adhèrent à la surface d'un vase lorsqu'on les obtient artificiellement, ou qui dans les filons sont attachés sur les parois de ces masses minérales, sont précisément comprimés sur la surface qui correspond à leur point d'adhérence : d'après cette observation, la forme comprimée de l'Étoile du Sud paraît fournir une raison très-probable pour que le clivage F représente le point par lequel le diamant était fixé à sa gangue. On remarquait près de la surface de ce beau cristal quelques lamelles noires, que Dufrénoy considérait comme appartenant à du fer titané, minéral que l'on trouve fréquemment associé aux cristaux de quartz dans les Alpes et au Brésil. Ces faits ont conduit Dufrénoy à penser que l'Étoile du Sud formait dans l'origine un groupe de cristaux de diamants, analogue aux groupes de cristaux de quartz, de spath d'Islande, ou de la plupart des minéraux cristallisés. Le diamant

se trouverait donc tapissant des géodes, au milieu de certaines roches qui ne nous sont pas encore connues, mais qui, d'après l'observation communiquée en 1843 à l'Académie des sciences par M. Lomonosoff, appartiendraient aux terrains métamorphiques du Brésil. Ce serait là son véritable gisement, et sous ce rapport, la formation des diamants aurait de l'analogie avec celle des autres cristaux, notamment avec la formation des géodes de quartz, que l'on observe dans les marbres de Carrare.

L'Étoile du Sud est aujourd'hui un beau brillant de 125 karats 1/4, de la plus belle eau, et qui, en lui appliquant la *règle des carrés*, vaut les 5/6 du prix du Régent, c'est-à-dire 10 millions si le Régent en vaut 12, comme le portent plusieurs inventaires de la Couronne, et 5 millions si le Régent n'en vaut que 6, comme le portait l'inventaire de la République. Il a été taillé à Amsterdam dans la fabrique de M. Coster, où il a fallu le laisser plus de deux mois sur la meule.

Le *diamant bleu* de Hope est très-remarquable pour sa couleur bleue, il pèse 40 karats.

Le *diamant cristallin*, qui ne se peut tailler, est réduit en poudre; il sert à polir les diamants cristallisés et d'autres pierres fines; il a reçu le nom de *bord* et sa poudre celui d'*égrisée*. Le bord est formé par l'enchevêtrement d'un nombre infini de petits cristaux dont le sucre ordinaire cristallisé peut donner une idée. Cette contexture particulière le rend nécessairement opaque, et ne permet pas de le tailler. On le pulvérise, et sa poudre sert à la taille des autres diamants. Le bord vaut 22 à 25 francs le karat.

Le *diamant amorphe* est complétement opaque; il est ou d'un gris d'acier ou d'un noir légèrement roux; on le pile et sa poudre s'emploie également, quoique avec moins d'avantage que celle du *bord*, sur les meules du lapidaire. On lui donne dans le commerce les noms de *diamant carbonique, carbone* et *carbonate*. Il n'a été rencontré qu'à Bahia, au Brésil, et cette découverte ne remonte qu'à 1843.

Le diamant carbonique ou carbonate se vend à raison de 4 à 5 francs le karat. Il ne peut servir que réduit en poudre par écrasement, pour faceter les diamants et les polir, ou dans la gravure des pierres précieuses de couleur, telles que rubis, saphirs, etc. Il faut une quantité plus grande de poudre de diamant-carbonate que de poudre de bord pour user dans le même temps une même surface. Cela tient à ce que le carbonate est toujours souillé de quelques principes étrangers, comme le démontre son analyse :

Trois échantillons brûlés successivement dans l'oxygène pur, au moyen de l'appareil employé par M. Dumas pour la combustion du diamant, ont donné les résultats suivants :

	gr.	Densité.	Cendres.	Carbone.	Somme.
N° 1 pesant...	0,444	3,141	2,03	96,84	98,87
2	0,410	3,416	0,24	99,73	99,97
3	0,332	3,251	0,27	99,10	99,37

(M. Rivot.)

Graphite ou plombagine. — Mine de plomb.

Le graphite est quelquefois appelé *plombagine* ou *mine de plomb*.

Il contient en général 95 ou 96 pour 100 de carbone pur ; il est cristallin, doux et onctueux au toucher; il tache les doigts, et laisse sur le papier des traces d'un gris de plomb ; ce qui le fait employer pour fabriquer des crayons ; il brûle avec autant de difficulté que le diamant. Sa densité est représentée par 2,5. Le graphite est ordinairement cristallisé en petites tables, ou en paillettes hexagonales assez nettement déterminées. On trouve ce corps dans les terrains de transition les plus anciens, tantôt en rognons compactes, tantôt à l'état pulvérulent. On le trouve en France, à Plaffier, département du Finistère, dans le département de l'Arriége, et dans le département des Hautes-Alpes; à Passau en Bavière ; en Piémont, dans la vallée de la Stura, près de Pignerolles ; dans l'île de Ceylan : le plus beau gisement connu est celui de Borowdale dans le Cumberland ; le graphite s'y trouve en masses très-pures et très-douces au toucher ; lorsque le graphite se trouve en rognons d'une certaine dimension, il vaut jusqu'à 400 francs le kilogramme.

Le graphite a été considéré pendant longtemps comme un carbure de fer ; mais de nombreuses analyses ayant démontré que le graphite pur ne contient qu'une très-petite quantité de fer, qui souvent ne dépasse pas un demi-centième, et dont la proportion varie avec les différentes espèces de graphite, on s'accorde maintenant à le considérer comme une variété de carbone cristallisé.

Le graphite peut être purifié en le réduisant en poudre grossière et le mélangeant avec environ 1/14 de son poids de chlorate de potasse. Le mélange, introduit dans un vase de fer et uniformément délayé dans de l'acide sulfurique concentré en proportion double de celle du graphite, est chauffé sur un bain-marie jusqu'à ce que les vapeurs de gaz chloreux cessent de se dégager ; après le refroidissement on le jette dans l'eau et on le lave convenablement. Le graphite lavé et séché est ensuite chauffé au rouge; il augmente beaucoup de volume et se réduit en poudre d'une division extrême. Pour le purifier complétement il faut le soumettre à la lévigation. Après cette opération, il peut être considéré comme du graphite pur, propre à une foule d'applications industrielles.

(M. Brodie.)

On peut obtenir du graphite artificiel en laissant refroidir lentement certaines fontes sursaturées de carbone, et en les dissolvant dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique ; il reste en suspension dans la liqueur un corps cristallin d'un gris métallique identique avec le graphite naturel.

USAGES.

Le graphite est employé pour faire des crayons. Les crayons de bonne qualité sont faits avec la mine de Borowdale ; le graphite est scié en

parallélipipèdes qui sont introduits dans des cylindres de bois tendre ; ou bien pour les crayons de qualité inférieure, on fait une pâte avec du graphite et de l'argile ou du sulfure d'antimoine qu'on moule en parallélipipèdes et qu'on soumet à la cuisson. Les *crayons Conté* sont faits de cette manière.

Le graphite sert également dans la galvanoplastie pour recouvrir les moules ; il a le double avantage de conduire l'électricité et d'empêcher l'adhérence entre les pièces métalliques.

Le graphite uni à l'argile donne d'excellents creusets réfractaires ; la plombagine est aussi utilisée pour préserver de la rouille les objets en tôle. Mélangé à de la graisse, le graphite sert à faciliter le frottement des essieux de voiture, des engrenages, etc. La plombagine en poudre impalpable a été également proposée pour remplacer l'huile employée dans les frottements des mouvements d'horlogerie. (M. HÉBERT.)

Noir de fumée.

Le noir de fumée est produit par la combustion incomplète de certaines substances organiques riches en carbone. Lorsqu'on introduit dans la flamme d'une bougie un morceau de porcelaine ou bien une lame métallique, on détermine aussitôt un dépôt de noir de fumée sur le corps qui refroidit la flamme.

Le noir de fumée est loin d'être du carbone pur ; il ne contient environ que 80 pour 100 de carbone ; le reste consiste en eau, en matières résineuses ou huileuses, en différents sels. Voici l'analyse que Braconnot en a faite.

Carbone	79,1
Matière résinoïde	5,3
— bitumineuse	1,7
Ulmine	0,5
Sulfate d'ammoniaque	3,3
— de potasse	0,4
— de chaux	0,8
Phosphate de chaux ferrugineux	0,3
Chlorure de potassium	traces.
Sable quartzeux	0,6
Eau	8,0
	100,00

L'appareil employé dans la fabrication du noir de fumée (*fig.* 364) se compose d'un foyer extérieur F dans lequel on introduit une marmite de fonte C contenant une matière destinée à produire le noir de fumée, telle que des résines, des goudrons, etc. Ce foyer communique avec une chambre cylindrique A dans laquelle peut se mouvoir un cône de tôle B percé d'un trou à son sommet, et servant à la fois de cheminée pendant la combustion, et de racloire lorsque l'opération est terminée. Il suffit

de faire descendre le cône pour détacher tout le noir de fumée qui s'est déposé contre les parois de la chambre.

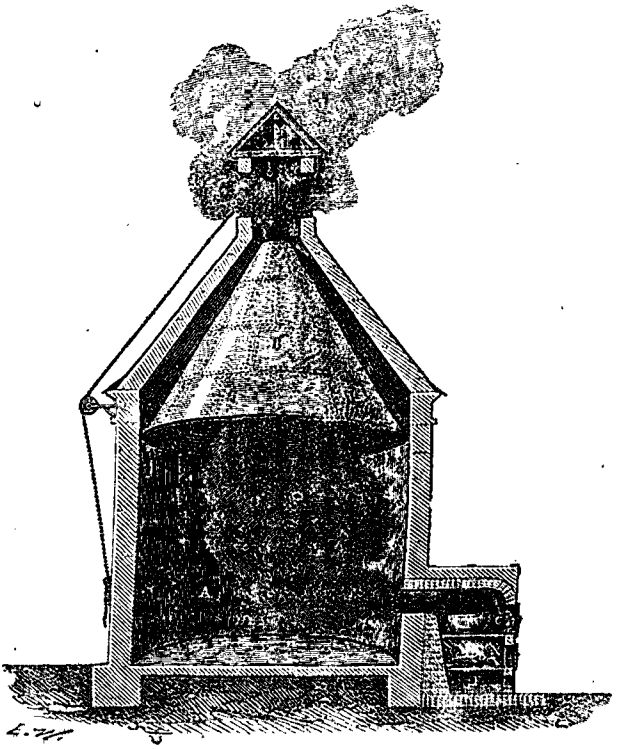


Fig. 364.

Un autre appareil (*fig.* 365) est plus employé maintenant. Les matière destinées à produire le noir sont introduites dans un fourneau composé d'un vase en fonte *m* placé sous une voûte *d*. Un tuyau incliné *n* conduit les produits solides de la combustion dans les chambres *a*, *a* par les ouvertures *b*, *b*. Les produits liquides se condensent dans le tuyau *n* et s'écoulent dans la cuvette *v* au moyen du tube *o*. Le tirage est déterminé par la cheminée d'appel *c*. La plus belle qualité de noir se trouve dans les chambres éloignées du fourneau à combustion.

Le noir de fumée se prépare encore, dans les Landes, en brûlant des matières résineuses dans une chambre de bois de sapin tapissée de grosses toiles. Les résines sont placées dans des pots de terre ou des marmites de fonte. On tient la chambre fermée tant que dure la combustion, qui dans ce cas est incomplète; il se dépose sur les toiles des quantités considérables de noir de fumée, que l'on retire de temps en temps.

Le noir de fumée se produit encore en grande quantité dans les fours

qui servent à préparer le coke, ainsi que cela se pratique à Sarrebruck.

Le noir de fumée ainsi préparé est employé pour la peinture et pour la fabrication de l'encre d'imprimerie.

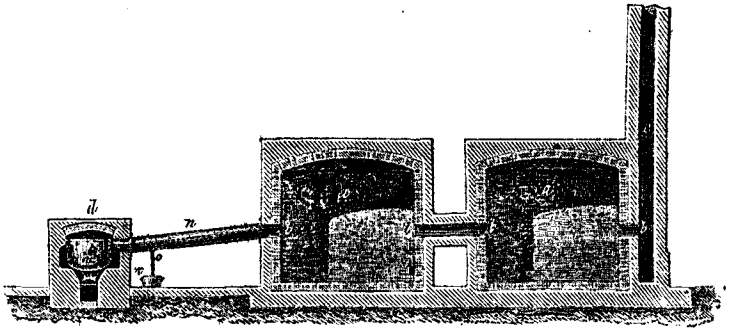


Fig. 365.

Pour certaines applications, on purifie le noir de fumée en le calcinant dans des cylindres de tôle et le lavant ensuite à l'acide chlorhydrique faible et à l'eau pure.

Le noir de houille est employé pour les peintures qui n'exigent pas une couleur très-fine, comme celles de la marine.

On trouve dans le commerce du noir de très-belle qualité, qu'on appelle *noir de lampe* et qu'on prépare en brûlant des huiles ou des graisses communes. Les produits de cette combustion, qui se fait dans de grosses lampes à niveau constant, se condensent d'abord dans un cylindre de tôle

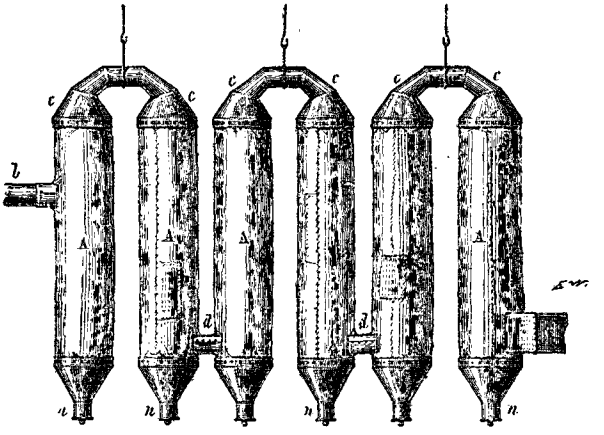


Fig. 366.

qui retient la plus grande partie des impuretés, puis dans une série de cylindres de toile très-serrée A, A, A, A (*fig.* 366), qui communiquent les uns avec les autres par des tuyaux *d*, *d* et des calottes de cuivre *c*, *c*, *c*, *c*, *c*, *c*.

La fumée entre par l'ouverture *b* et se trouve forcée de suivre tous les détours de l'appareil par une cheminée d'appel placée à l'extrémité. Des cercles de cuivre *n, n, n, n,* placés à la partie inférieure des sacs, s'ouvrent et se ferment au moyen d'un couvercle à poignée, ce qui permet de retirer le noir avec une grande facilité.

Charbon métallique.

On donne le nom de *charbon métallique* à un résidu charbonneux que déposent certaines matières organiques volatiles en passant à travers des tubes de porcelaine ou de fonte chauffés au rouge.

Ce charbon se produit aussi dans les hauts fourneaux et dans la fabrication du gaz de l'éclairage.

Dans ce dernier cas, les carbures de l'hydrogène résultant de la distillation de la houille traversent des cylindres fortement chauffés, où ils éprouvent une décomposition partielle et produisent du charbon métallique.

Ce charbon a souvent le brillant et la sonorité d'un métal ; il est très-dur, bon conducteur de la chaleur et brûle avec difficulté.

C'est avec ce charbon que l'on fabrique un des éléments de la pile de Bunsen ; il sert également à faire des creusets très-réfactaires.

Coke.

Le coke est une espèce de charbon qui n'est autre que le résidu de la distillation de la houille.

La houille, soumise à l'action de la chaleur, donne naissance à des produits volatils formés principalement d'eau, de goudron, de différents gaz, et laisse pour résidu le coke, qui présente l'aspect poreux de la pierre ponce.

Sa couleur est d'un gris de fer, son éclat demi-métallique : on peut le toucher sans qu'il noircisse sensiblement les doigts.

Le coke attire l'humidité de l'air comme le charbon de bois. Dans les temps secs, il abandonne une partie de cette humidité et n'en retient que 0,04 à 0,05 de son poids.

Le mètre cube de coke à l'usage des hauts fourneaux pèse ordinairement 400 kilogrammes. A Paris le coke provenant des usines à gaz pèse 30 à 35 kilogrammes l'hectolitre comble ; et celui qui provient des fours de 40 à 45 kilogrammes.

Un mètre cube de coke pèse en moyenne 430 kilogrammes.

Le coke au sortir des fours est parfaitement sec, l'eau qu'il renferme lors de la livraison peut provenir : 1° de l'humidité de l'air ; 2° de l'eau introduite au moment de l'extinction ; 3° de l'eau introduite par la pluie.

Le coke parfaitement sec mis dans une atmosphère saturée d'humidité,

n'absorbe pas plus de 1 à 2,50 p. 100 d'eau; mais le coke sec placé dans l'eau peut absorber jusqu'à 51 p. 100 de son poids d'eau (M. DE MARSILLY.)

Le coke ne brûle facilement qu'en grandes masses et sous l'influence d'un courant d'air rapide; les fragments incandescents que l'on retire du foyer s'éteignent aussitôt.

C'est le combustible qui produit en brûlant le plus de chaleur; il donne dans les hauts fourneaux des résultats que l'on ne peut obtenir avec le charbon de bois.

Le coke peut évaporer 74 fois son poids d'eau. (M. FIFE.)

On se sert du coke pour le chauffage domestique; mais on l'emploie surtout pour le chauffage des locomotives et la fonte des métaux. Dans la fabrication du fer, il remplace la houille, qui n'est employée que rarement dans le travail des hauts fourneaux à cause de sa fusion facile et de la grande quantité de soufre qu'elle contient.

Le coke étant bien moins combustible que le charbon de bois, la carbonisation de la houille s'exécute avec beaucoup plus de facilité que celle du bois.

On peut distiller la houille dans des cylindres de fonte, comme dans la fabrication du gaz de l'éclairage; mais dans ce cas la fabrication du coke n'est qu'accessoire, il retient alors presque toujours une quantité de matières volatiles.

Souvent on carbonise la houille par une méthode analogue à celle que l'on suit dans les forêts pour la préparation du charbon de bois.

On forme avec la houille en morceaux, sur un terrain battu, un tertre conique dont la base est de 5 à 6 mètres de diamètre et la hauteur de

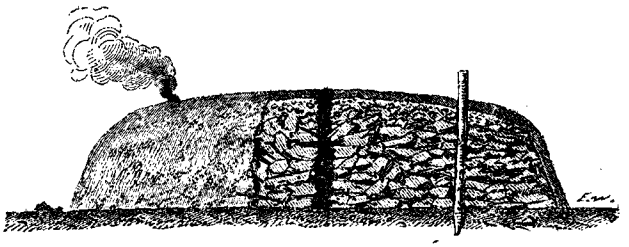


Fig. 367.

1 mètre environ (*fig.* 367). Au centre, un espace vide est ménagé pour servir de cheminée : c'est par cette cheminée que le feu est introduit. On modère la combustion, qui se communique de proche en proche, en recouvrant le cône de poussier de coke. La carbonisation dure quarante-huit heures environ. L'opération est terminée, lorsque la masse est devenue incandescente, et qu'il ne se dégage plus de fumée ni de flamme; on étouffe alors le feu avec du poussier, ou on l'éteint en étalant le coke sur le sol.

Aujourd'hui les meules de houille pour la fabrication du coke ont été

modifiées; au milieu se trouve une cheminée en briques (*fig.* 368), des ouvertures latérales ménagées dans la maçonnerie donnent passage aux gaz qui se développent pendant la combustion. (WILKINSON.)

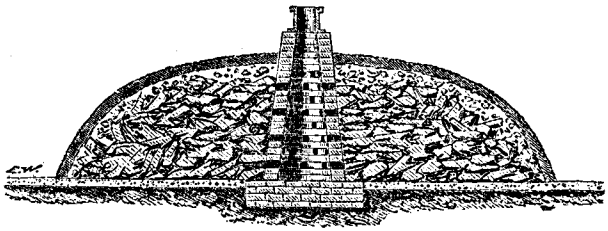


Fig. 368.

Dans quelques localités, et principalement dans les environs de Saint-Étienne, on forme avec la houille qu'on veut carboniser des tas de forme prismatique qui ont 15 à 20 mètres de long, 1 mètre de hauteur, $2^m,50$ à leur base inférieure et $1^m,75$ à leur partie supérieure.

Enfin le coke peut être fabriqué dans des fours construits en briques et de formes variables, communiquant avec une série de chambres voûtées qui permettent de recueillir le noir de fumée qui se forme pendant la combustion incomplète de la houille.

En moyenne, 100 parties de houille fournissent 50 à 60 parties de coke.

Divers échantillons de coke soumis à l'analyse ont donné les résultats suivants :

LIEUX DE PRODUCTION.	CHARBON.	CENDRES.	MATIÈRES VOLATILES.	
La Gare.....	0,858	0,115	0,027	1,000
Bessèges (Aveyron.....	0,824	0,138	0,038	1,000
Le Treuil.....	0,820	0,150	0,030	1,000
Rive de Gier (Loire)...	0,750	0,215	0,035	1,000
Durban (Aude).....	0,715	0,235	0,050	1,000

(M. BERTHIER.)

Pour tous les usages, les cokes ont d'autant plus de valeur, qu'ils laissent moins de cendres. Les cokes plus légers sont employés aux usages domestiques, parce que ce sont ceux qui ont le moins de valeur. Les cokes destinés à l'usage des hauts fourneaux doivent être denses et durs, qualités qui ne peuvent être obtenues que par la carbonisation et le refroidissement lent dans les fours; la pression exercée par la hauteur du combustible, pendant la combustion, contribue également à augmenter la densité du coke. L'économie et la régularité du service dans les chemins de fer exigent que les cokes, destinés au chauffage des locomotives, soient très-durs et ne laissent qu'une petite quantité de cendres : 4 à 5 p. 100. Cette dernière condition est atteinte aujourd'hui par l'habitude

que l'on a prise de laver les houilles menues, de manière à les débarrasser des matières étrangères, des schistes, d'une densité plus forte que la houille, et qui forment la plus grande partie des résidus de la combustion. Les cokes provenant des houilles lavées ne donnent que 4 à 6 p. 100 de cendres, tandis que les cokes provenant des mêmes houilles non lavées en produisent de 10 à 15 p. 100.

Le lavage des houilles s'effectue par deux méthodes différentes. Dans la première méthode, on se sert d'une caisse en bois partagée en deux parties inégales par une cloison verticale qui ne descend pas jusqu'au fond de la caisse ; la plus petite renferme un piston, la plus grande deux grilles horizontales plus ou moins rapprochées ; la grille supérieure est formée de barreaux espacés de $0^m,1$; l'autre est ordinairement une plaque de cuivre percée de petits trous très-rapprochés. La caisse étant remplie d'eau, on verse la houille dans le grand compartiment, et par les mouvements du piston, l'eau monte et descend à travers la couche du combustible, en amenant à la partie inférieure, sur la plaque de cuivre, les morceaux les plus denses, c'est-à-dire des fragments de schiste. Lorsque ce dépôt a atteint la grille supérieure, on enlève le charbon qui se trouve au-dessus. Dans la seconde méthode, l'opération est continue ; l'appareil se compose d'une caisse longue, peu profonde, dont le fond est un peu incliné, et qui est garnie d'un certain nombre de cloisons transversales de même hauteur. De l'eau s'écoule constamment dans la longueur de la caisse; on verse de la houille menue en amont, les fragments les plus lourds se déposent dans les premiers compartiments, les plus légers dans les derniers.

Nous parlerons de la calcination du coke dans les fours, en traitant de la fabrication du gaz d'éclairage.

Charbon de bois.

Le charbon de bois est le résidu fixe que laisse la distillation du bois ou sa combustion incomplète.

Le bois, séché à l'air, présente à peu près la composition suivante :

Carbone	38,5
Eau combinée	35,5
Cendres	1,0
Eau libre	25,0
	100,0

On voit donc que si le bois pouvait se décomposer par la distillation en eau et en carbone, on devrait obtenir 38,50 de carbone. Mais on ne saurait éviter, pendant la distillation du bois, la production de gaz hydrogène carboné, d'oxyde de carbone, de goudron et d'acide acétique : corps qui contiennent tous du carbone. Aussi les méthodes les plus parfaites ne donnent-elles que 27 à 28 pour 100 de charbon. Les procédés

ordinaires de carbonisation employés dans les forêts n'en donnent que 17 à 18 pour 100.

On fabrique le charbon de bois par deux procédés différents.

Le premier, qui est le plus usuel, s'exécute en plein air et porte le nom de *procédé des forêts;* dans le second procédé, on emploie des appareils distillatoires qui permettent non-seulement de recueillir le charbon de bois, mais encore de condenser les produits volatils, riches en acide acétique et en esprit-de-bois, qui se sont formés pendant la distillation du bois.

Nous décrirons ici seulement le procédé des forêts, nous réservant de traiter de la distillation du bois à l'article *Acide acétique.*

CARBONISATION EN MEULES.

Le charbon se fabrique ordinairement dans les forêts par un procédé

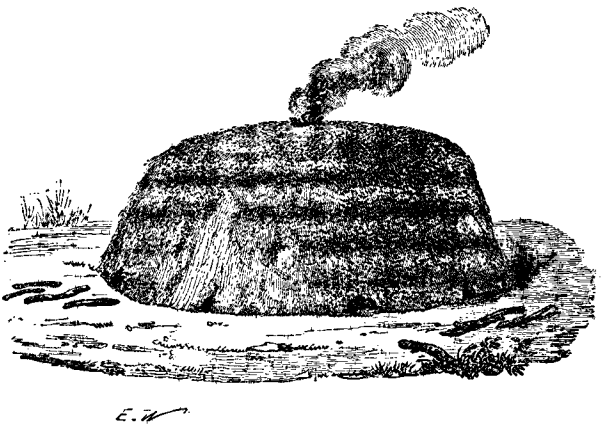


Fig. 369.

qui porte le nom de *carbonisation en meules* ou de *procédé de carbonisation des forêts* (*fig.* 369, 370 et 371).

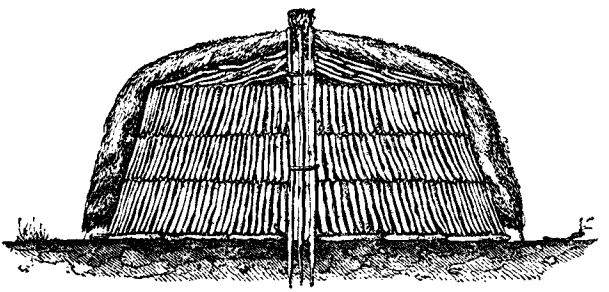


Fig. 370.

Dans le procédé habituel de la carbonisation en meules, on commence

par établir, au centre d'une aire plane circulaire, trois ou quatre montants verticaux qui forment une cheminée de 0m,30 environ de diamètre, autour de laquelle le bois est rangé circulairement sur trois étages, de façon que l'axe de chaque bûche se trouve dans un plan vertical passant par l'axe de la meule. Les gros morceaux sont au centre, les petits à l'extérieur. On couvre la meule, dont le volume varie de 30 à 150 stères, avec des feuilles, du *fraisil* (menu charbon provenant des opérations précédentes), de la terre, etc. On l'allume en découvrant la cheminée et en jetant au centre de la meule du charbon embrasé que l'on recouvre de menu bois. A la base et à l'extérieur de la meule, on perce des trous ou *évents* qui restent ouverts pendant toute la durée de la carbonisation, et qui servent à introduire l'air nécessaire à l'opération. On laisse la cheminée ouverte pendant quelques heures pour que la combustion s'établisse au centre de la meule, et on la remplit de temps en temps avec du menu bois, afin de former dans l'intérieur de la masse un amas de charbon. Quand la combustion est suffisamment active, ce qui arrive au bout d'un temps qui varie avec la dimension des meules, on bouche la cheminée, puis on laisse la meule en repos pendant quelques heures. De petites fumées blanches se dégagent alors de sa surface, surtout de la partie supérieure, qui commence à s'affaisser. On perce des évents dans la couverture de la meule, vers sa partie supérieure. Une fumée blanche et abondante s'en dégage pendant quelques heures; puis cette fumée devient bleuâtre et presque transparente, ce qui indique que la carbonisation est achevée dans cette partie de la meule. On perce de nouveau les évents de dégagement à 0m,30 ou 0m,40 au-dessous des premiers, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les évents de dégagement arrivent près des trous de la base de la meule. La meule s'est beaucoup affaissée, le bois ne donnant que 0,30 à 0,40 de son volume de charbon.

Pour déterminer ce qui se passe dans l'opération de la carbonisation en meules, il est essentiel de connaître de quelle manière l'air, introduit par les *trous de pied*, agit sur le combustible pour l'amener à l'état de charbon. L'oxygène de l'air se transforme-t-il en acide carbonique ou en oxyde de carbone? Brûle-t-il du charbon ou seulement les produits de la distillation du bois? Enfin, comment la carbonisation marche-t-elle dans l'intérieur de la meule?

En comparant la composition des gaz qui se dégagent des évents avec celle des gaz produits dans la distillation du bois en vases clos, Ebelmen a pu résoudre ces différentes questions.

Lorsque la fumée est blanche et abondante, les gaz qui sortent des évents donnent à l'analyse les résultats suivants (moyenne de cinq expériences) :

Acide carbonique	26,7
Oxyde de carbone	9,7
Hydrogène	9,9
Azote	53,7
	100,0

Produits liquides correspondant à 1 litre du gaz précédent, supposé sec, 1gr,03. Ces produits paraissent identiques avec ceux que donne la distillation du bois en vases clos.

Quand la fumée est claire, presque transparente et peu abondante, l'analyse des gaz puisés dans l'évent donne (moyenne de trois expériences) :

Acide carbonique	22,6
Oxyde de carbone	5,7
Hydrogène	12,3
Azote	59,4
	100,0

Produits liquides correspondant à 1 litre de gaz sec, 0gr,531.

On voit déjà par ces analyses que l'oxygène de l'air se transforme principalement en acide carbonique ; en effet, la proportion d'oxyde de carbone contenue dans ces gaz ne renferme guère que le quart ou le cinquième de l'oxygène qui correspond à l'azote dans l'air atmosphérique.

Mais on peut arriver à une conclusion plus positive en comparant les résultats précédents à ceux de l'analyse des gaz obtenus dans la distillation du bois en vases clos.

Les gaz correspondant à la première période de la distillation en vases clos, c'est-à-dire à l'apparition de fumées abondantes, épaisses et piquantes, ont donné à l'analyse :

Acide carbonique	44,9
Oxyde de carbone	36,8
Hydrogène	16,8
Azote et perte	1,5
	100,0

A la fin de la distillation, quand les gaz dégagés brûlaient à l'air avec une flamme bleue, l'analyse a donné :

Acide carbonique	29,2
Oxyde de carbone	24,9
Hydrogène	44,2
Azote et perte	1,7
	100,0

L'expérience de distillation dans laquelle on a fait les deux analyses qui précèdent a donné, en charbon, 25 pour 100 du poids du bois, et ce charbon perdait encore, par une forte calcination dans un creuset fermé, 9,4 pour 100 de son poids.

Supposons que l'oxygène atmosphérique, dans la carbonisation en meules, ne produise que de l'acide carbonique, et retranchons l'azote et l'acide carbonique correspondant (20,8 d'acide carbonique pour 79,2 d'azote), nous trouverons les restes suivants, qui représenteraient, dans cette hypothèse, la composition des gaz produits par la distillation du bois :

Première période. — Fumées blanches épaisses.

Acide carbonique	12,6	39,1
Oxyde de carbone.....	9,7	30,0
Hydrogène	9,9	30,9
	32,2	100,0

Deuxième période. — Fumées claires.

Acide carbonique....	7,0	28,0
Oxyde de carbone.....	5,7	22,8
Hydrogène	12,3	49,2
	25,0	100,0

On voit que, dans cette supposition, faite par Ebelmen, les gaz provenant de la carbonisation dans les meules auraient une composition semblable à celle des gaz produits dans la distillation en vases clos, surtout vers la fin de l'opération. Dans les deux cas, la proportion d'acide carbonique et celle de l'oxyde de carbone vont en diminuant du commencement à la fin de l'opération, tandis que l'hydrogène augmente. L'apparition des fumées blanches et transparentes, dans la carbonisation en meules, indique que les gaz ne traversent plus qu'un combustible de composition uniforme, et les résultats des analyses doivent être alors comparables à ceux que donne l'analyse vers la fin de l'opération en vases clos. Les gaz qui accompagnent les fumées blanches et épaisses dans la carbonisation en meules correspondent au contraire à des combustibles de composition variable, et ne peuvent pas être exactement comparables aux premiers produits de la distillation du bois en vases clos.

En partant de ces résultats, Ebelmen est arrivé aux deux conclusions suivantes, qu'il a regardées comme fondamentales pour la théorie de l'opération :

1° L'oxygène de l'air qui pénètre dans la meule par les évents d'admission se change complétement en acide carbonique, sans mélange d'oxyde de carbone.

2° L'oxygène de l'air se porte tout entier sur le charbon déjà formé, et son action est nulle sur les produits de la distillation du bois, en sorte que celle-ci s'opère de la même manière qu'en vases clos.

Ces deux principes, une fois posés, permettent d'apprécier assez nettement ce qui se passe dans la carbonisation du bois en meules. Nous avons vu qu'on allume la meule par le centre, et que l'on conduit l'opération en perçant des évents du sommet à la base du cône. La carbonisation s'opère donc de haut en bas et du centre à la circonférence. La surface de séparation entre le charbon déjà formé et le bois paraît être celle d'un tronc de cône renversé, dont l'axe serait celui de la meule et dont l'angle irait constamment en s'ouvrant, à mesure que la carbonisation s'approche de la base de la meule. Cette manière de concevoir la marche de l'opération paraît s'accorder en tous points avec les résul-

tats des analyses, ainsi qu'avec les circonstances que présente la carbonisation. Pour concevoir, en effet, que l'oxygène se change seulement en acide carbonique, il faut nécessairement admettre que l'air ne traverse pas une épaisseur considérable de charbon incandescent, et qu'ainsi la combustion du charbon s'opère constamment à la surface de séparation entre le charbon produit et le bois incomplétement distillé. Le refroidissement dû à l'absorption de chaleur latente produite par la distillation du bois s'oppose à ce que l'acide carbonique, premier produit de la combustion, puisse se changer en oxyde de carbone ; en effet, on sait que cette transformation a besoin, pour s'effectuer, d'une température élevée.

Une expérience directe, faite par Ebelmen à Audincourt, a confirmé très-nettement les conclusions qui précèdent. Une meule de 30 stères de bois a été montée d'après le procédé ordinaire, et l'on a conduit la carbonisation comme d'habitude. Quand les évents de dégagement sont arrivés à la moitié de la hauteur de la meule, on a découvert la meule et l'on en a enlevé une moitié afin de voir la répartition du bois et du charbon dans la meule vers le milieu de l'opération (*fig.* 371).

Toute la partie centrale de la meule ABCD était convertie en charbon

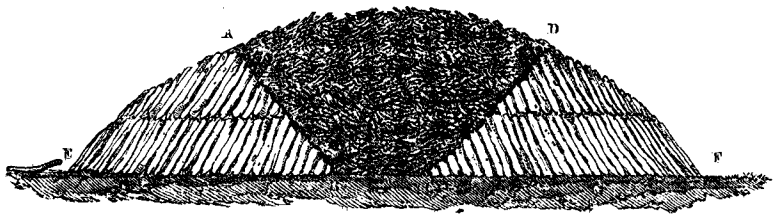


Fig. 371.

entassé inégalement. La partie extérieure, qui serait engendrée par la révolution du triangle ABE autour de l'axe de la meule, était formée par du bois qui n'avait pas même éprouvé un commencement de dessiccation. Les lignes AB et CD marquaient très-nettement la séparation entre le bois et le charbon. On voyait des bûches charbonnées à leur extrémité, et ayant conservé leur état naturel à un décimètre de la partie complétement carbonisée.

On se représente facilement la marche de la carbonisation en concevant que la génératrice AB du tronc du cône, qui marque la séparation entre le bois et le charbon, aille en s'inclinant de plus en plus sur le plan horizontal, jusqu'à ce qu'elle se confonde avec lui.

Une modification apportée au procédé des forêts consiste à entourer la meule, à une distance de quelques décimètres, d'une cloison de planches qui se montent et se démontent à volonté (*fig.* 372). Ce perfectionnement est destiné à empêcher les courants d'airs et donne 23 à 24 pour 100, au lieu de 17 à 18 pour 100 que donne le procédé ordinaire.

(M. Foucault.)

Depuis longtemps les Chinois se servent d'un procédé qui leur donne 30 à 33 p. 100 d'un très-beau charbon. Ils font un four souterrain (*fig.* 373), dans lequel ils placent le bois d'une manière verticale, ils le recouvrent de débris et de petites branches puis d'une couche de terre assez épaisse pour que la fumée ne s'échappe pas, deux ouvertures sont ménagées, l'une *b* sert de cheminée d'appel, l'autre *a* fait l'office d'un ventilateur. Le bois est allumé par l'ouverture *a*, puis quand la combustion est bien établie, ils rétrécissent l'ouverture *b* afin que le courant d'air soit très-faible; au bout de cinq jours la combustion est achevée, la charbonnière est alors fermée hermétiquement, après un temps à peu près égal elle est suffisamment refroidie pour que le charbon puisse être enlevé.

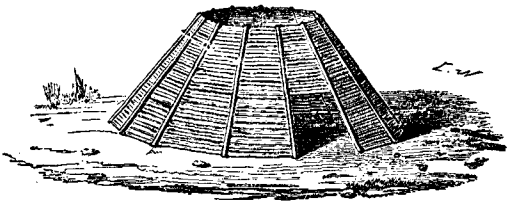


Fig. 372.

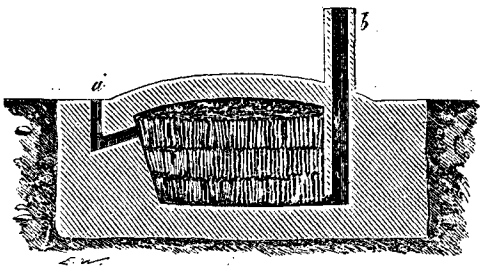


Fig. 373.

Charbon de Paris.

M. Popelin-Ducarre a créé, il y a quelques années, une nouvelle industrie qui consiste à employer tous les poussiers de charbon de bois, de houille, de coke, et le charbon que donnent les petites branches, les bruyères, toutes les plantes inutiles des forêts, le tan épuisé, etc. Le charbon est produit dans des fours en briques, revêtus d'une forte maçonnerie (*fig.* 374) : 500 kilogrammes de débris végétaux sont jetés par l'ouverture *a;* quand la calcination est terminée, ce que l'on reconnaît lorsque les fumées sont remplacées par une flamme bleue, il faut fermer le haut du four, le charbon est alors retiré par la porte *b* et jeté dans un étouffoir. Un seul fourneau produit journellement 450 kilogrammes de charbon menu pour 1,500 kilogrammes de débris employés, soit 30 pour 100.

Ce charbon est réduit en poudre avec 12 pour 100 d'eau; lorsque cette poudre est très-fine, elle est mélangée à du goudron de houille (dans la proportion de 40 litres de goudron pour 100 kilogrammes de charbon).

Cette pâte est introduite dans une auge circulaire HH (*fig.* 375), pour être broyée par deux meules coniques cannelées en fonte A, A′.

Afin que la pâte ait un degré d'homogénéité parfait, un soc de charrue *o*

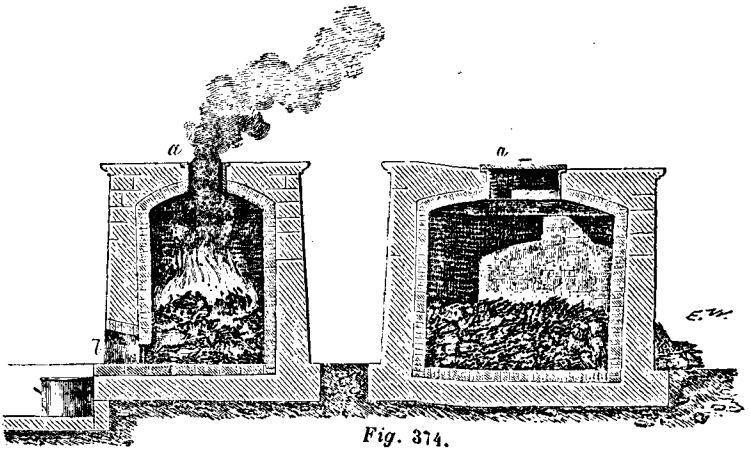


Fig. 374.

suit les meules et renouvelle les surfaces; lorsque la trituration est achevée, il suffit d'ouvrir la porte *f* et d'abaisser la racloire *m* pour faire tomber cette masse charbonneuse dans le récipient *e;* avec ce moulin 300 hectolitres de pâte peuvent être mélangés en vingt-quatre heures par la force d'un cheval. Le moulage s'effectue par une machine très-ingénieuse de l'invention de monsieur Popelin Ducarre. Un fort sommier en bois A se lève et s'abaisse (*fig.* 376) alternativement à l'aide des tiges brisées I, qui reçoivent un mouvement de va-et-vient vertical d'un excentrique qui n'a pu être représenté dans la figure. Le sommier A est guidé par deux anneaux qui glissent sur des montants cylindriques en

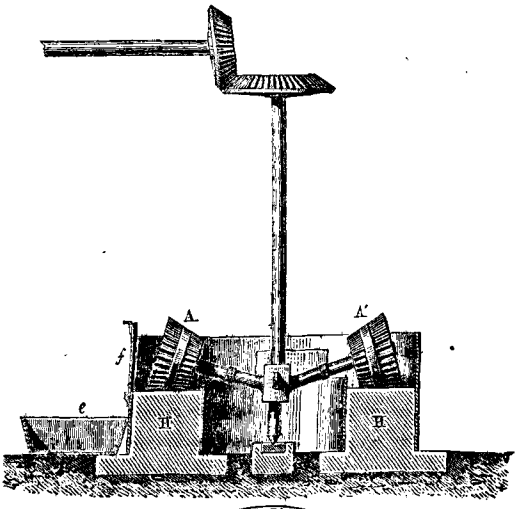


Fig. 375.

fer H,H'. Sur la ligne médiane de ce sommier A sont solidement fixés des pistons verticaux en fer ; les uns *b*, *d* fouleurs ; les autres *a*, *c*, *e*, dé-

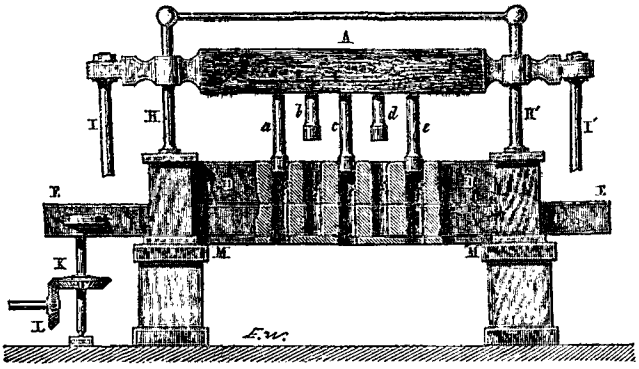


Fig. 376.

bourreurs. Les pistons *b*, *d* refoulent la pâte préalablement versée dans des entonnoirs *f*, *f* percés à travers la pièce de fonte D, D, et la compriment dans des cavités cylindriques ouvertes, pratiquées dans une deuxième pièce en fonte mobile EE ; cette pièce animée d'un mouvement horizontal de va-et-vient, qu'elle reçoit d'un excentrique mû par une roue d'engrenage K et par un pignon L, glisse aussitôt que les pistons fouleurs se relèvent, présentant ainsi sous l'entonnoir, une deuxième cavité vide semblable à la première et qu'on remplit de même.

Une plaque de fonte fixe MM est percée de trous correspondant aux pistons débourreurs *a*, *c*, *e*, de sorte que, pendant que de nouveaux tubes se remplissent, ces pistons poussent les premiers cylindres.

Une telle machine peut mouler journellement 150 hectolitres de charbon. Les cylindres sont placés dans un endroit aéré pour être desséchés, puis ils sont soumis à la calcination. Dans ce but, les cylindres de char-

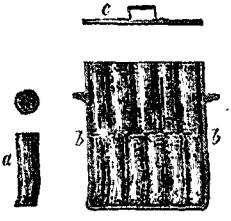


Fig. 377.

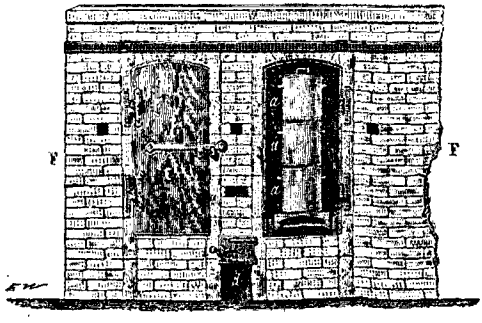


Fig. 378.

bon *a* sont rangés verticalement dans des caisses de tôle *bb* (*fig.* 377), qui, au nombre de 24, sont superposées en trois rangées *a*, *a*, *a* (*fig.* 378) dans un four FF, composé de deux chambres *c*, *c* séparées par le fourneau *d* ;

chaque chambre est fermée par une porte de fer K, revêtue de briques ; les jointures sont lutées avec de l'argile. Après la carbonisation qui dure douze heures, les caisses sont enlevées pour être remplacées par d'autres, elles ne peuvent être couvertes que six ou huit heures après avoir été retirées.

Ce charbon est assez dur et supporte d'être transporté à une grande distance sans faire beaucoup de poussier; il brûle sans flamme ni fumée, mais il se recouvre d'une couche épaisse de cendres dont il contient 22 pour 100. La consommation annuelle de ce charbon est aujourd'hui de 4,025,000 kilogrammes, ce qui utilise 2,100,000 kilogrammes de goudron. (M. PAYEN.)

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DU CHARBON.

Le charbon de bois est dense lorsqu'il provient de la calcination d'un bois dur, et très-léger lorsqu'il a été préparé avec les différentes espèces de bois blancs.

La combustibilité du charbon de bois varie avec sa densité ; le charbon de chêne, qui est très-dense, s'enflamme plus difficilement que le charbon de bourdaine qui est très-léger : aussi ce dernier est-il préféré pour la préparation de la poudre à tirer. Le charbon dégage en brûlant assez de calorique pour pouvoir fondre 105,066 fois son poids de glace.

La méthode que l'on a employée pour carboniser le bois exerce aussi de l'influence sur la combustibilité du charbon, et l'on peut dire que le charbon préparé par distillation est toujours plus léger et plus combustible que celui qui a été obtenu par la carbonisation en plein air.

Le charbon ne commence à brûler qu'à la température de 240° : au moment où on le sort des meules, il est souvent très-pyrophorique. Introduit dans les magasins lorsqu'il est encore chaud, il s'embrase quelquefois spontanément ; cette inflammabilité est due à la propriété que possède le charbon de condenser dans ses pores une grande quantité d'air atmosphérique.

Le charbon de bois retient une certaine quantité d'hydrogène qu'il n'abandonne que par une calcination prolongée au rouge vif.

Le charbon décompose l'eau à la température rouge. L'hydrogène de l'eau devient libre, et son oxygène s'unit au carbone pour former de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Cette décomposition se fait ordinairement dans un tube de porcelaine AB (*fig.* 379) rempli de braise que l'on a préalablement calcinée afin de la débarrasser des gaz qu'elle contient encore. Ce tube, placé sur le fourneau H, communique d'une part avec une petite cornue C contenant de l'eau, et de l'autre avec un tube de dégagement E qui permet de recueillir les gaz. Lorsque le charbon est incandescent, on porte à l'ébullition l'eau de la cornue en mettant quelques charbons dans le fourneau D, et la vapeur d'eau, en passant lentement sur le charbon, donne naissance à des gaz qu'on reçoit dans une éprouvette F placée dans la terrine G.

Cette réaction se produit également, lorsqu'un charbon incandescent est jeté dans l'eau ; en recevant les gaz dans une cloche (*fig.* 380), il est

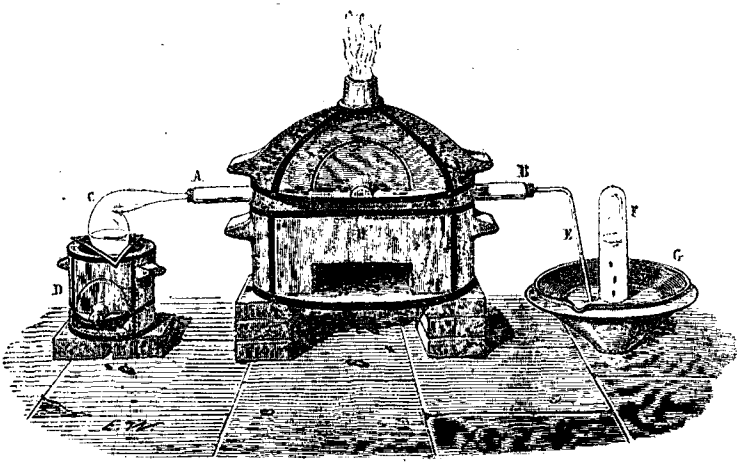


Fig. 379.

facile de constater qu'ils sont combustibles, car au contact d'un corps en ignition, ils brûlent avec une flamme bleue.

Ces gaz ne présentent pas toujours la même composition, car l'acide

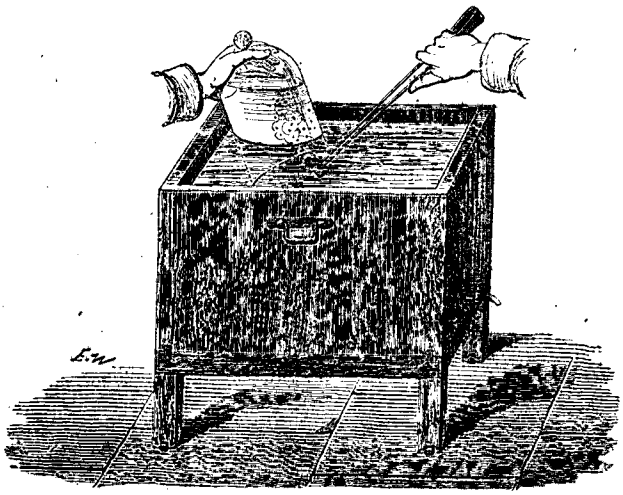


Fig. 380.

carbonique, étant lui-même décomposé par le charbon, produit des quantités variables d'oxyde de carbone : ils ne contiennent que des traces d'hydrogène carboné. Cela se conçoit, puisque tous les carbures

d'hydrogène se décomposent en charbon et en hydrogène à la température même à laquelle a lieu la décomposition de l'eau par le charbon.

Un mélange gazeux provenant de la décomposition de l'eau par le charbon a présenté la composition suivante :

Hydrogène	56,03
Oxyde de carbone	29,15
Acide carbonique	14,65
Hydrogène carboné	0,17
	100,00 (M. Bunsen.)

La proportion de cendres que laisse un charbon en brûlant varie avec les espèces de bois qui l'ont produit. C'est ce que prouvent les résultats suivants :

1000 de bois de tilleul donnent		50	de cendres.
—	chêne	25	—
—	faux ébénier	12	—
—	bouleau	10	—
—	sapin	8	—
—	charme	26	—
—	hêtre	30	— (M. Berthier.)

On obtient un charbon exempt de cendres, propre à divers usages de laboratoire, en calcinant en vases clos certaines matières organiques, comme le sucre, qu'il est facile de purifier par cristallisation. Ce charbon se présente sous la forme d'une masse boursouflée, qui s'est moulée sur les parois du vase où la calcination s'est effectuée : cela tient à ce que la matière qui l'a fourni est entrée en fusion avant de se décomposer.

Le charbon de bois est très-poreux : il absorbe, pendant son refroidissement, une grande quantité de gaz et de vapeur d'eau ; le charbon ordinaire exposé à l'air contient 10 à 12 pour 100 d'eau ; il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

En le calcinant, on lui fait perdre les gaz qu'il a absorbés ; il est ainsi transformé en *braise* et conduit la chaleur et l'électricité : dans cet état, il peut servir à envelopper le pied des paratonnerres, pour faciliter l'écoulement du fluide électrique dans le sol.

Un morceau de charbon qui sort d'un haut fourneau par l'ouverture pratiquée pour l'écoulement des scories, et qui a été soumis par conséquent à une température très-élevée, conduit assez bien la chaleur pour qu'il soit impossible de le tenir à la main lorsqu'on fait rougir une de ses extrémités.

Lorsqu'on fait communiquer deux morceaux de charbon, calcinés et taillés en pointe, avec les pôles d'une forte pile et qu'on rapproche graduellement leurs extrémités, on voit apparaître une bande lumineuse connue sous le nom d'*arc voltaïque*, répandant une clarté des plus vives qui ne peut être comparée qu'à celle du soleil (*fig.* 381) ; cette lumière n'est pas plus intense dans l'air que dans le vide : aussi l'expérience se fait-elle ordinairement dans une cloche où le vide a été fait préalablement, afin

que les charbons se détruisent moins vite par la combustion. On voit la pointe du charbon placé au pôle négatif de la pile se creuser, tandis que le charbon placé au pôle positif se recouvre d'un dépôt charbonneux; ce qui semble indiquer qu'il s'est fait un transport de charbon d'un pôle à l'autre.

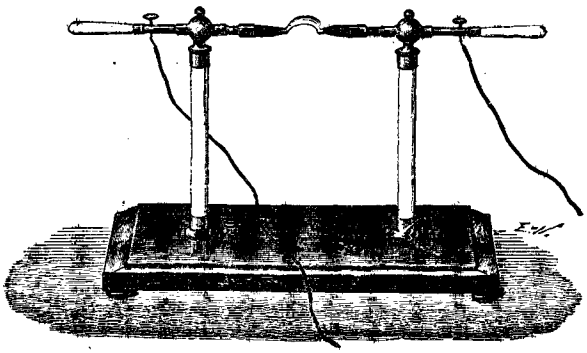


Fig. 381.

Cette expérience fut faite la première fois par H. Davy, avec une pile de 2000 couples; chaque élément était composé d'une lame de cuivre et d'une lame de zinc plongées dans l'eau acidulée; chaque lame avait 206 centimètres carrés de surface.

Depuis quelques années on a cherché à utiliser pour l'éclairage la belle lumière que produit l'arc voltaïque. Au moyen de régulateurs très-ingénieux, les charbons sont convenablement rapprochés dès qu'ils sont raccourcis d'une certaine quantité; le mouvement qui leur est imprimé par des électro-aimants est la conséquence de l'affaiblissement même qu'éprouve le courant par l'effet de l'éloignement produit par la combustion des charbons. Le charbon employé pour l'éclairage électrique est du charbon de cornue qui contient toujours des silicates qui, fondant à une température élevée, interrompent momentanément le courant en donnant des scintillements très-incommodes.

On s'est servi de la lumière électrique pour exécuter de grands travaux pendant la nuit; mais elle n'a pas encore pu être employée pour l'éclairage des villes. Outre l'inconvénient d'un seul centre lumineux, dont les effets vont en diminuant avec la distance, et qui pourrait du reste être remplacé par plusieurs centres servis par une seule pile, la somme des lumières produites étant égale à la lumière que donnerait un seul centre (M. WARTMANN), l'éclairage électrique revient beaucoup plus cher que l'éclairage au gaz; un arc lumineux produit par une pile de Bunsen de 100 éléments coûte 5 francs par heure, tandis qu'une lumière équivalente produite par le gaz coûte 1^{f},33.

Le charbon de bois a la propriété d'absorber les matières colorantes; il peut même former des combinaisons insolubles avec un grand nombre de corps inorganiques solubles, tels que le sulfure de potassium, ainsi que M. Chevreul l'a reconnu le premier. Le charbon précipite l'iode de sa dissolution dans l'iodure de potassium, la chaux, l'azotate de plomb, et la plupart des sous-sels métalliques de leurs dissolutions dans l'eau.

Il sépare aussi les acides métalliques de leurs dissolutions dans les alcalis. Une dissolution d'acétate ou d'azotate de plomb soumise à l'action du charbon, renferme, au bout de quelque temps, de l'acide acétique ou de l'acide azotique libre. (M. PAYEN; M. GRAHAM.)

Le charbon d'os, lavé ou non lavé à l'acide chlorhydrique, agit plus énergiquement que le charbon de bois sur les dissolutions métalliques; mais les autres charbons d'origine animale n'ont qu'une action très-faible. En général, l'action d'un charbon quelconque sur une dissolution est favorisée par la chaleur. Un grand nombre de matières organiques autres que des matières colorantes, les principes amers du houblon, de la gentiane, de l'aloès, le tannin, le sulfate de quinine, etc.; peuvent être séparés de leurs dissolutions aqueuses par le charbon, et surtout par le noir animal. Plusieurs résines sont aussi précipitées de leurs dissolutions alcooliques par le charbon. (M. CHEVALLIER.)

Lorsqu'on veut constater la nature des corps solubles contenus dans une liqueur, il faut donc se garder d'employer, pour décolorer le liquide, le charbon qui pourrait déterminer la précipitation des substances solubles que l'on recherche; ces considérations sont surtout importantes dans des analyses de médecine légale.

Il est probable que les corps absorbés par le charbon contractent avec lui une sorte d'adhérence, et se fixent à sa surface comme les mordants et les matières colorantes à la surface des tissus. Les matières organiques qui ont été absorbées par le charbon, peuvent être retirées sans avoir subi de modification.

Plusieurs corps composés (alumine, sulfure de plomb préparé par voie humide, etc.) jouissent aussi de la propriété de décolorer les liquides. Mais les chimistes considèrent, pour la plupart, l'action que les oxydes exercent sur les matières colorantes, dans la préparation des laques, comme une action chimique, différente de celle du charbon; cependant Berzelius a cru devoir rapprocher la décoloration par les oxydes et les sels métalliques de celle que produit le charbon. Voici comment l'illustre chimiste suédois s'exprime à ce sujet : « Le carbone est, autant qu'on le sache, le seul corps simple qui exerce cette espèce d'affinité; mais plusieurs corps composés produisent aussi le même effet : tels sont par exemple l'hydrate d'alumine, le sulfure de plomb préparé par voie humide, etc. Mais les substances qui peuvent être ainsi précipitées de leurs dissolutions, ne sont pas les mêmes pour chacun de ces corps; l'une est précipitée par tel corps, une autre par tel autre corps. »

Dans un travail fait sur ce sujet M. Filhol a conclu :

Que le charbon n'est pas le seul corps simple qui jouisse de la propriété de décolorer les liquides : le soufre, l'arsenic, le fer provenant de la réduction du sesqui-oxyde hydraté par l'hydrogène sont très-sensiblement décolorants;

Que le nombre des corps composés doués d'un pouvoir décolorant appréciable est beaucoup plus grand qu'on ne pense, et que cette propriété dé-

pend des qualités physiques, et non des qualités chimiques de ces corps;

Que l'état de division exerce une influence très-grande sur le pouvoir décolorant de chaque substance;

Que tel corps qui s'approprie facilement une matière colorante peut avoir très-peu de tendance à s'emparer d'une autre, et que lorsqu'on a déterminé comparativement l'action des divers composés sur une solution colorée, les rapports qu'on observe entre leurs progrès décolorants ne sont plus les mêmes lorsque la nature de la matière colorante vient à changer;

Que la décoloration est, dans la grande majorité des cas, un phénomène purement physique, et que ce n'est que dans des cas exceptionnels qu'elle est le résultat d'une action chimique;

Que cette propriété peut être utilement appliquée à l'analyse chimique et à l'industrie; qu'elle permet de se rendre compte de plusieurs faits qu'on observe souvent, et dont on n'a pas donné jusqu'à présent une explication satisfaisante.

Les matières colorantes dont M. Filhol s'est servi sont les suivantes :

Teinture de tournesol;
Vin rouge;
Décoction de bois de Brésil;
Mélasse;
Sulfindigotate de soude.

Les essais ont été faits tantôt à chaud, tantôt à froid; en mêlant exactement un volume déterminé de teinture avec un dixième de son poids de la substance décolorante, et jetant le mélange sur un filtre après un temps égal pour tous les corps essayés. Les résultats ont été calculés en comparant la liqueur filtrée à la liqueur type à l'aide du colorimètre de Collardeau, et en admettant que la teinte des deux liquides était la même dans les deux lunettes, l'intensité de la coloration de chacune d'elles étant en raison inverse de l'épaisseur de la couche au travers de laquelle ils étaient regardés.

Les tableaux suivants indiquent les résultats obtenus par M. Filhol; il est remarquable de voir que la plupart des substances différentes qui s'y trouvent mentionnées jouissent d'un pouvoir décolorant très-prononcé, mais encore que plusieurs d'entre elles décolorent le tournesol mieux que le charbon animal purifié.

Dans ces tables le pouvoir du noir animal lavé à froid à l'acide chlorhydrique et l'eau distillée est représenté par 100.

Au moyen de lavages ammoniacaux, on a pu reprendre la teinture de tournesol et la couleur du bois de Brésil à presque tous les corps décolorants.

NOMS DES SUBSTANCES ESSAYÉES.	TEINTURE DE TOURNESOL. — ESSAIS A FROID. — NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE. — LIQUEUR normale.	LIQUEUR décolorée.	INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.	ESSAIS A CHAUD. — NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE. — LIQUEUR normale.	LIQUEUR décolorée.	INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.
Charbon	5	20,00	25,00	75,00	100,00	1	112,00	0,89	99,11	100,00
Hydrate de fer pur	5	150,00	3,33	96,67	128,90	1	25,00	4,00	96,00	96,86
Soufre doré d'antimoine	5	150,00	3,33	96,67	128,90	1	5,00	20,00	80,00	20,17
Alumine	5	40,00	12,50	87,50	116,00	»	»	»	»	»
Magnésie	5	30,00	16,66	83,34	111,00	1	6,50	15,00	85,00	85,75
Phosphate de chaux	5	28,00	17,85	82,15	109,00	1	9,50	10,52	89,48	90,28
Fer réduit par l'hydrogène	5	17,50	28,50	71,50	95,33	»	»	»	»	»
Sulfure d'arsenic artificiel	5	15,00	33,33	66,67	88,90	»	»	»	»	»
Bi-oxyde de manganèse naturel	5	15,00	33,33	66,67	88,90	1	3,75	26,67	73,33	73,88
Indigo	5	12,50	40,00	60,00	80,00	»	»	»	»	»
Oxyde de zinc	5	12,50	40,00	60,00	80,00	1	2,50	40,00	60,00	60,54
Hydrate de fer naturel	5	12,50	40,00	60,00	80,00	»	»	»	»	»
Acide stannique	5	10,50	47,20	52,80	70,40	1	1,25	80,00	20,00	20,17
Chromate de plomb	5	10,50	47,20	52,80	70,40	1	2,50	40,00	60,00	60,54
Litharge	5	10,00	50,00	50,00	66,66	1	1,25	80,00	20,00	20,17
Minium	5	10,00	50,00	50,00	66,66	»	»	»	»	»
Iodure de plomb	5	10,00	50,00	50,00	66,66	1	Indéfini.	»	100,00	100,89
Acide antimonique	5	10,00	50,00	50,00	66,66	1	1,50	66,67	33,33	33,62
Sulfure d'antimoine naturel	5	9,00	55,00	44,44	59,25	1	2,00	50,00	50,00	50,44
Sulfate de plomb	5	8,00	62,50	37,50	50,00	1	1,25	80,00	20,00	20,17
Oxyde de fer anhydre	5	7,50	66,67	33,33	44,45	1	1,50	66,67	33,33	32,62
Oxyde noir de fer	5	7,50	66,67	33,33	44,45	»	»	»	»	»
Kermès	5	7,50	66,67	33,33	44,45	1	1,30	76,92	23,08	23,28
Bi-oxyde de cuivre	5	6,25	80,00	20,00	26,67	1	1,25	80,00	20,00	20,17
Protochlorure de mercure	5	6,00	85,33	16,67	22,22	1	1,30	76,92	23,08	23,28
Soufre précipité	5	6,25	80,00	20,00	26,67	»	»	»	»	»

VIN ROUGE.

NOMS DES SUBSTANCES ESSAYÉES.	ESSAIS A FROID. NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE. LIQUEUR normale.	ESSAIS A FROID. NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE. LIQUEUR décolorée.	ESSAIS A FROID. INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	ESSAIS A FROID. POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	ESSAIS A FROID. POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.	ESSAIS A CHAUD. NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE. LIQUEUR normale.	ESSAIS A CHAUD. NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE. LIQUEUR décolorée.	ESSAIS A CHAUD. INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	ESSAIS A CHAUD. POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	ESSAIS A CHAUD. POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.
Charbon	5	60,00	0,33	91,67	100,00	5	45,00	11,11	88,89	100,00
Soufre doré d'antimoine	5	30,00	16,66	83,34	90,94	5	(*)	(*)	(*)	(*)
Carbonate de magnésie	5	17,00	29,41	70,59	77,00	»	»	»	»	»
Sulfure d'antimoine naturel	5	12,00	41,66	58,34	63,64	5	6,50	76,92	23,08	25,96
Bi-oxyde de cuivre	5	12,00	41,66	58,34	63,64	»	»	»	»	»
Bi-oxyde de manganèse naturel	5	15,00	33,33	66,67	72,73	5	(**)	(**)	(**)	(**)
Hydrate de fer	5	10,00	50,00	50,00	54,54	5	15,00	33,33	66,67	72,72
Alumine	5	11,25	44,44	55,56	60,60	5	10,00	50,00	50,00	56,24
Acide antimonique	5	9,50	52,63	47,37	51,78	5	8,00	62,50	37,50	42,18
Acide stannique	5	9,50	52,63	47,37	51,78	5	7,50	66,66	33,34	37,80
Iodure de plomb	5	9,50	52,63	47,37	51,78	»	»	»	»	»
Minium	5	8,50	58,82	41,18	44,92	»	»	»	»	»
Soufre précipité	5	12,00	41,66	58,34	63,64	5	10,00	50,00	50,00	56,17
Arsenic	5	10,00	50,00	50,00	54,54	5	10,00	50,00	50,00	56,17
Sulfure de plomb artificiel	5	25,00	20,00	80,00	87,25	5	20,00	25,00	75,00	84,37
Fer réduit par l'hydrogène	»	»	»	»	»	5	(*)	(*)	(*)	(*)
Phosphate de chaux	»	»	»	»	»	5	8,00	62,50	37,50	42,18
Carbonate de chaux	»	»	»	»	»	5	5,00	100,00	»	»
Oxalate de plomb	»	»	»	»	»	5	6,50	76,92	23,08	25,96
Sulfate de baryte	»	»	»	»	»	5	6,50	76,92	23,08	25,96
Hydrate de plomb	»	»	»	»	»	5	17,00	29,41	70,59	79,41

(*) Action chimique. — (**) Couleur altérée.

NOMS DES SUBSTANCES ESSAYÉES.	DÉCOCTION DE BOIS DE BRÉSIL.									
	ESSAIS A FROID.					ESSAIS A CHAUD.				
	NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE.		INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.	NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE.		INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.
	LIQUEUR normale.	LIQUEUR décolorée.				LIQUEUR normale.	LIQUEUR décolorée.			
Charbon	1	indéfini.	presque nulle.	presque absolu.	100,00	1	indéfini.	»	100,00	100,00
Hydrate de fer	1	id.	id.	id.	100,00	1	12,00	8,33	91,67	91,67
Hydrate de plomb	1	id.	id.	id.	100,00	1	indéfini.	»	100,00	100,00
Sulfure de plomb artificiel	1	14,75	6,77	93,23	93,23	1	id.	»	100,00	100,00
Iodure de plomb	1	8,00	12,50	87,50	87,50	1	5,00	20,00	80,00	80,00
Indigo	1	5,00	20,00	80,00	80,00	»	»	»	»	»
Litharge	1	5,00	20,00	80,00	80,00	»	»	»	»	»
Sulfate de plomb	1	3,50	28,50	71,50	71,50	»	»	»	»	»
Soufre doré d'antimoine	1	11,00	9,09	90,91	90,91	»	»	»	»	»
Sulfate de baryte artificiel	1	2,00	50,00	50,00	50,00	1	1,00	100,00	»	»
Magnésie	1	1,00	100,00	»	»	1	»	»	»	»
Fer réduit par l'hydrogène	1	(*)	(*)	(*)	(*)	1	(*)	(*)	(*)	(*)
Protoxyde de cuivre	»	»	»	»	»	1	1,00	100,00	»	»
Bi-oxyde de cuivre	»	»	»	»	»	1	1,00	100,00	»	»

(*) Il y a action chimique, le fer se dissout.

NOMS DES SUBSTANCES ESSAYÉES.	MÉLASSE.								
	ESSAIS A FROID.					ESSAIS A CHAUD.			
	NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE.		INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.	NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE.		INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.
	LIQUEUR normale.	LIQUEUR décolorée.				LIQUEUR normale.	LIQUEUR décolorée.			
Charbon	1	3,60	27,27	73,23	100,00	1	9,00	11,11	88,89	100,00
Hydrate de plomb	1	4,00	25,00	75,00	103,83	1	3,40	29,41	70,59	84,37
Chromate de plomb	1	2,40	44,66	58,34	80,76	»	»	»	»	»
Sulfure de plomb artificiel	1	2,30	43,47	56,53	78,26	1	4,00	25,00	75,00	84,37
Oxyde de zinc	1	2,20	45,45	54,55	75,52	»	»	»	»	»
Sulfate de plomb	1	2,20	45,45	54,55	75,52	»	»	»	»	»
Oxalate de plomb	1	2,20	45,45	54,55	75,52	1	1,30	76,92	23,08	25,96
Bi-oxyde de cuivre	1	2,00	50,00	50,00	67,22	»	»	»	»	»
Acide antimonique	1	1,60	62,50	37,50	51,91	»	»	»	»	»
Hydrate de fer	1	1,60	62,50	37,50	51,91	1	2,00	50,00	50,00	56,24
Oxyde de plomb pur	1	1,60	62,50	37,50	51,91	»	»	»	»	»
Phosphate de chaux	1	1,55	35,49	35,49	49,13	1	1,60	62,50	37,80	42,18
Sulfate de baryte	1	1,50	33,34	33,34	46,15	1	1,30	76,92	23,08	25,96
Alumine	1	1,60	16,67	16,67	23,07	1	1,60	62,50	37,50	42,18
Acide stannique	1	»	»	»	»	1	1,50	66,66	33,34	37,50
Sulfure d'antimoine naturel	»	»	»	»	»	1	1,30	76,92	23,08	25,96
Carbonate de chaux	»	»	»	»	«	1	1,00	100,00	»	»

SULFINDIGOTATE DE SOUDE.

NOMS DES SUBSTANCES ESSAYÉES.	ESSAIS A FROID.					ESSAIS A CHAUD.				
	NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE.		INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.	NOMBRE DE DIVISIONS AU COLORIMÈTRE.		INTENSITÉ de la COLORATION dans le liquide décoloré.	POUVOIR DÉCOLORANT RÉEL.	POUVOIR DÉCOLORANT rapporté à celui du charbon supposé égal à 100.
	LIQUEUR normale.	LIQUEUR décolorée.				LIQUEUR normale.	LIQUEUR décolorée.			
Charbon	1	Indéfini.	Presque nulle.	100,00	100,00	1	70,00	Presque nulle.	100,00	100,00
Indigo	1	1,67	87,50	12,50	12,50	1	1,16	86,20	13,80	13,80
Alumine	1	1,11	90,09	9,91	9,91	1	1,00	100,00	»	»
Hydrate de fer	1	1,02	98,03	1,97	1,97	1	1,13	88,49	11,81	11,51
Phosphate de chaux	1	1,02	98,03	1,97	1,97	»	»	»	»	»
Acide antimonique	1	1,02	98,03	1,97	1,97	1	1,10	100,00	»	»
Oxyde de zinc	1	1,07	93,45	6,55	6,55	1	1,30	76,92	23,08	23,08
Iodure de plomb	1	1,04	96,15	3,85	3,85	»	»	»	»	»
Litharge	1	1,04	96,15	3,85	3,85	1	1,12	89,28	10,72	10,72
Sulfure de plomb artificiel	1	1,20	83,33	16,67	16,67	»	»	»	»	»
Bi-oxyde de manganèse naturel	1	1,16	86,20	13,80	13,80	1	Couleur altérée.	Couleur altérée.	Couleur altérée.	Couleur altérée.
Sulfate de plomb	1	1,16	86,20	13,80	13,80	»	»	»	»	»
Sulfate de baryte	1	1,00	100,00	»	»	1	1,00	100,00	»	»
Sulfure d'antimoine naturel	1	1,00	100,00	»	»	1	1,00	100,00	»	»
Chromate de plomb	1	1,03	97,08	2,92	2,92	»	»	»	»	»
Protochlorure de mercure	1	1,00	100,00	»	»	»	»	»	»	»
Bi-oxyde de cuivre	1	1,00	100,00	»	»	1	1,25	80,00	20,00	20,00
Bleu de Prusse	1	1,16	86,20	13,80	13,80	»	»	»	»	»
Soufre précipité	1	1,00	100,00	»	»	»	»	»	»	»
Fer réduit par l'hydrogène	1	Indéfini.	Action chimique.	Action chimique	Action chimique.	»	»	»	»	»
Argent réduit en poudre	1	1,00	100,00	»	»	1	1,16	86,20	13,86	13,80
Carbonate de chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Sulfure de plomb naturel	»	»	»	»	»	1	1,16	86 20	13,80	13,80
Acide stannique	»	»	»	»	»	1	1,00	100,00	»	»
Vermillon	»	»	»	»	»	1	1,08	82,59	7,31	7,31
Carbonate de plomb	»	»	»	»	»	1	1,08	92,59	7,31	7,31
Papier à filtrer	»	»	»	»	»	1	1,16	86,20	1,380	13,80

Le charbon de bois jouit aussi de la propriété d'absorber les gaz, sans cependant se combiner avec eux. Cette propriété, découverte par Fontana, constatée par Rouppe, Morozzo et Noorden, a été étudiée à fond par Théodore de Saussure.

On constate facilement ce fait en éteignant dans du mercure des morceaux de charbon incandescents, et les faisant ensuite monter dans des éprouvettes contenant différents gaz. Les gaz sont rapidement absorbés.

Le volume de gaz absorbé est variable avec la nature du gaz. On peut dire, d'une manière générale, que les gaz qui sont absorbés en plus grande quantité par le charbon, sont les plus solubles dans l'eau. C'est ce qu'indique le tableau suivant :

1 mesure de charbon de bois absorbe

90	mesures de gaz	ammoniac.
85	—	acide chlorhydrique.
65	—	acide sulfureux.
55	—	acide sulfhydrique.
40	—	protoxyde d'azote.
35	—	acide carbonique.
35	—	bicarbure d'hydrogène.
9,42	—	oxyde de carbone.
9,25	—	oxygène.
7,50	—	azote.
1,75	—	hydrogène.

(Th. de Saussure.)

Les gaz absorbés se dégagent lorsque le charbon vient à être soumis à l'action du vide, ce qui prouve qu'ils n'étaient pas retenus en combinaison. Lorsque le charbon est humide, il perd en grande partie cette faculté absorbante; de même, quand on verse de l'eau sur du charbon saturé de gaz, il en laisse échapper une partie.

La condensation des gaz par le charbon favorise leur action sur d'autres corps : ainsi le charbon de bois, saturé de gaz acide sulfhydrique et introduit dans l'oxygène, produit une détonation; il se forme de l'eau et de l'acide sulfureux; si l'oxygène est mêlé à de l'azote, l'action est plus lente; l'hydrogène seul est brûlé, et il se forme un dépôt de soufre.

(Thenard.)

Le charbon possède donc la propriété d'aider les combinaisons des gaz et des vapeurs combustibles. Néanmoins, la faculté absorbante du charbon est plus considérable que le pouvoir qu'il possède de déterminer les réactions chimiques. A cet égard le charbon offre un contraste remarquable avec le platine dont le pouvoir absorbant est peu considérable, mais qui possède au plus haut degré la propriété d'oxyder les gaz et les vapeurs. En mélangeant le charbon au platine, on obtient un produit doué de toutes les propriétés des deux substances isolées. Ce produit a été appelé *charbon platiné*. Il doit être préparé de la manière suivante :

Du charbon de bois en poudre grossière ou en morceaux est soumis à l'ébullition pendant dix à quinze minutes avec une solution de bichlorure de platine, et lorsqu'il en est complétement imprégné, il est calciné

au rouge dans un creuset fermé. Quelques décigrammes de ce produit, mis en contact avec du gaz détonant, déterminent la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène dans quelques minutes. Un morceau de charbon platiné exposé à un courant d'hydrogène rougit rapidement et enflamme ce gaz.

Le charbon platiné peut devenir l'objet de différentes applications : les plus utiles seraient les filtres à air et les filtres respiratoires. Il est évident que les vapeurs organiques oxydables, telles que les miasmes, les effluves marécageux doivent être détruits en passant à travers ces filtres. (M. STENHOUSE.)

La propriété absorbante du charbon a été utilisée dans l'industrie; c'est à Lowist, chimiste russe, que l'on doit les premières applications du charbon comme désinfectant et comme préservant de la putréfaction des matières animales.

En mélangeant le charbon au tan, à la sciure de bois, au terreau, aux marnes argileuses, on obtient une poudre qui sert à la désinfection des fosses d'aisances. (SALMON.)

Le charbon est employé avec avantage pour la filtration des eaux qu'il débarrasse de toutes les impuretés. Nous allons donner quelques détails sur les filtres que nous avons déjà mentionnés en parlant des eaux potables.

Le *filtre-fontaine* le plus simple consiste en un vase de bois (*fig.* 382),

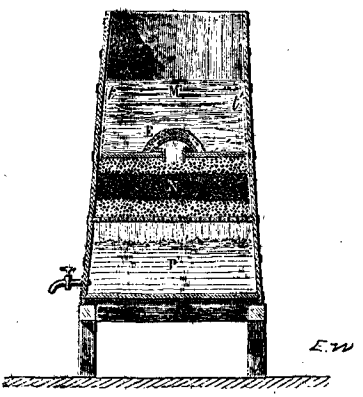


Fig. 382.

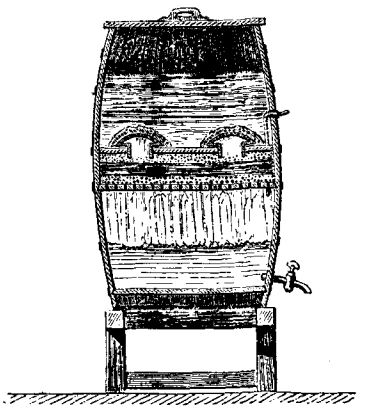


Fig. 383.

de grès ou de métal dont l'intérieur est divisé par deux cloisons en trois compartiments M, N, P. La première cloison, munie au centre d'une pièce métallique sphéroïdale E, percée d'un grand nombre de trous, est recouverte d'une éponge destinée à retenir les matières les plus grossières que l'eau tient en suspension. La deuxième cloison est aussi percée d'un grand nombre de trous. Le premier compartiment est destiné à recevoir l'eau impure; le second, deux couches de sable séparées

par un lit de charbon N; enfin le troisième P reçoit l'eau filtrée, qui peut être retirée par le robinet placé au bas de la fontaine. Deux petit stubes *t*, *t'* laissent échapper l'air à mesure que l'eau pénètre dans l'appareil. Ce filtre peut être remplacé par un simple tonneau (*fig.* 383) dans lequel on place les couches de sable et de charbon sur des disques percés recouverts d'une étoffe de laine. Lorsque c'est d'une mare que l'eau doit être retirée, et qu'on désire y établir un filtre permanent on met le lit de sable et de charbon au fond du tonneau après l'avoir percé. Le tonneau est descendu au milieu de la mare (*fig.* 384) jusqu'à sa partie supérieure; l'eau pénètre bientôt par les trous du fond, abandonne toutes ses impuretés et monte jusqu'au niveau extérieur; de sorte qu'au milieu d'une eau boueuse il est facile de se procurer une eau potable. (M. GIRARDIN.)

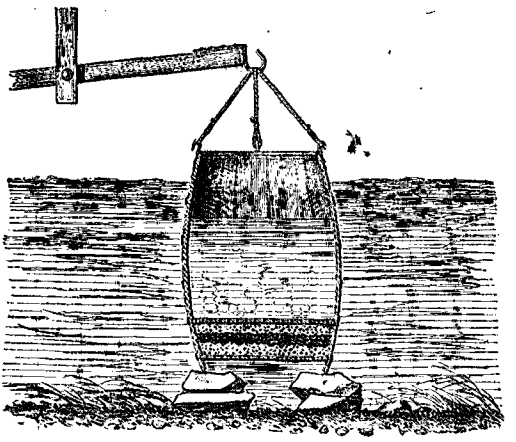


Fig. 384.

Le *filtre Fonvielle* construit à l'Hôtel-Dieu, quoique ayant à peine 1 mèt. de superficie, donne journellement 50,000 lit. d'eau purifiée, il pourrait en donner 137,000 litres; la figure 385 représente une coupe verticale de ce filtre.

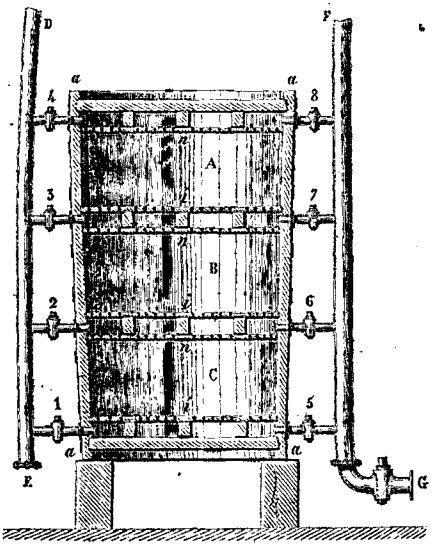


Fig. 385.

La cuve en bois *a a a a* est divisée en trois compartiments A, B, C. A renferme des éponges; B contient du sable de diverses grosseurs; et C du charbon végétal concassé. Chacune de ces matières repose sur un faux fond troué *i*, *i*, *i*, et est comprimée par un plateau *n*, *n*, *n*. La cuve, exactement fermée de toutes parts, est munie de robinets 1, 2, 3, 4 communiquant au tuyau vertical DE, et pouvant amener l'eau sale dans chaque compartiment, tandis que d'autres conduits à robinets 5,6,7,8, situés de l'autre côté, peuvent dé-

verser l'eau clarifiée dans un tuyau de décharge FG, qui la dirige dans un réservoir général placé sous terre.

Lorsque le robinet 4 est ouvert, l'eau à filtrer amenée d'un réservoir supérieur par le tuyau DE, entre dans le compartiment A, traverse les couches filtrantes de haut en bas, chasse l'air et sort par le robinet 7 qui est ouvert. En ouvrant ensuite le robinet 3, puis les robinets 2 et 1, l'eau filtre de bas en haut à travers les couches filtrantes contenues dans les compartiments B et C, et sort claire et limpide par le robinet 7 d'où elle coule dans le tuyau de décharge FG, en vertu de la pression donnée par la hauteur du liquide renfermé dans le réservoir supérieur.

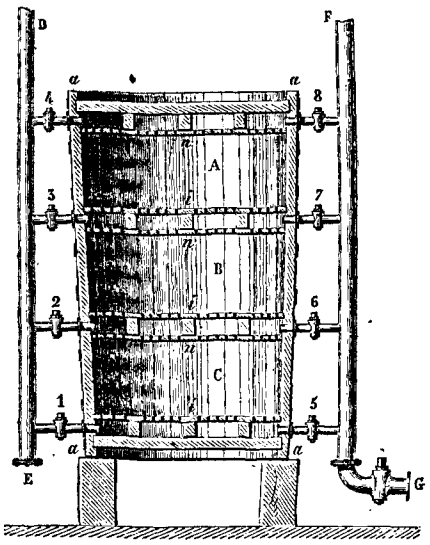


Fig. 385.

Pour purger ces filtres qui n'exigent pas des nettoyages plus fréquents que les filtres ordinaires, un ouvrier ferme tous les robinets 1 à 7, ainsi que celui du tuyau de décharge FG, et il ouvre un autre robinet adapté au second tuyau de décharge, ainsi que le robinet 8. Un deuxième ouvrier ouvre tout à coup et successivement les robinets 4 et 3 qui mettent le dessus et le dessous du compartiment A en communication avec le tuyau DE ; le compartiment se trouve ainsi traversé brusquement, et en sens opposé par deux forts courants dont l'effet est de détacher du gravier les matières terreuses qui y adhèrent.

Les autres compartiments sont nettoyés de même. Le nettoyage complet exige vingt minutes. Le charbon est renouvelé toutes les semaines, les éponges et le sable le sont seulement trois fois par an.

L'eau filtrée sur du charbon ou conservée avec ce corps peut être gardée très-longtemps sans se corrompre ; cette propriété découverte par Berthollet est utilisée pour conserver l'eau destinée aux voyages de long cours ; elle est renfermée dans des tonneaux charbonnés, ou mieux encore dans des caisses en tôle enduites d'un mastic minéral pour éviter leur oxydation ; mais il a été reconnu que pour que l'eau se conserve parfaitement il est nécessaire d'y placer des rognures de fer ; ces caisses perfectionnées, très-usitées en Angleterre, ont été imaginées par Da-Olmy. De l'eau expédiée d'Europe en Amérique dans des caisses de cette espèce est revenue parfaitement conservée.

Certains charbons, provenant de matières végétales calcinées, sont em-

ployés comme couleurs noires. Le *noir d'Espagne* se prépare en carbonisant des débris de liége; le *noir de vigne* est du charbon de sarments; le *noir de pêche* s'obtient en calcinant des noyaux de pêche, etc.

Charbon animal.

On donne le nom de *charbon animal* à un mélange de charbon très-divisé et de sels terreux, qui provient de la calcination des os en vases clos.

Ce corps possède à un haut degré la propriété décolorante qu'il doit à la grande division du charbon qu'il contient; un charbon compacte et non poreux n'exerce aucune action sur les matières colorantes.

(M. Bussy; MM. Payen et Desfosses.)

Le charbon animal est principalement employé dans la fabrication du sucre : il se trouve, dans le commerce, en poudre ou en grains.

Lorsqu'il a été appliqué, pendant un certain temps, à la décoloration des sirops de sucre, il perd ses propriétés décolorantes. On le *révivifie* en le faisant bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ordinaire, et en le calcinant ensuite, seul ou avec des os, dans les fours qui servent à la fabrication du noir neuf, ou dans des fours d'une construction spéciale.

L'acide chlorhydrique que l'on emploie dans la révivification du noir animal, sert à dissoudre la chaux qu'on emploie dans la fabrication et qui est en partie absorbée par le charbon.

Quelques fabricants, pour révivifier le charbon animal, commencent par l'abandonner à lui-même pendant plusieurs semaines. Il se développe dans sa masse une fermentation que l'on attribue à la présence du sucre et des matières organiques. Le charbon est ensuite soumis à la calcination.

Quelquefois on révivifie le noir animal en le soumettant simplement à l'action de la vapeur d'eau qu'on fait circuler dans des cylindres de fer chauffés au rouge où l'on place le noir à révivifier.

Le noir animal peut être révivifié vingt à vingt-cinq fois. Comme il se forme toujours un peu de poussière dans chaque opération, on passe le charbon révivifié à travers un crible qui retient le noir en grains et laisse passer le *noir fin* qui sert d'engrais. La perte est évaluée à 4 ou 5 p. 100 par opération.

Il arrive fréquemment que le noir révivifié possède un pouvoir décolorant inférieur au noir neuf. La cause de cette infériorité provient d'une certaine quantité d'un charbon brillant non poreux formé à la surface des engrais. Ce charbon est produit par les matières organiques retenues par le noir pendant la filtration et qui laissent en se carbonisant cette sorte d'incrustation brillante.

Ce vernis charbonneux peut être diminué en soumettant le noir révivifié à un frottement léger entre deux meules horizontales assez écartées pour éviter le broyage des grains; ils subissent ainsi une espèce de décor-

tication qui remet à nu le charbon animal ; la *folle farine* provenant de cette décortication peut être employée à la fabrication de l'engrais connu sous le nom de *noir animalisé*. (M. KUHLMANN.) (Voy. *les engrais dans la* CHIMIE AGRICOLE.)

La révivification du noir est une opération importante, car le prix du noir neuf est assez élevé, et la quantité du noir animal employé dans la fabrication du sucre indigène atteint, dans certaines usines, le tiers du poids du sucre produit.

On a proposé de remplacer le noir animal par un *charbon aluminé* fait en laissant digérer du charbon de bois dans une dissolution contenant 58,15 de sulfate d'alumine pour 100 parties de charbon. Lorsque le charbon est imprégné de cette dissolution, on le soumet à la calcination dans des creusets de Hesse chauffés au rouge de manière à dissiper l'eau et l'acide. Il renferme alors 7 pour 100 d'alumine. Il paraît que ce charbon convient très-bien pour décolorer les acides citrique et tartrique. On prépare encore un charbon décolorant en calcinant un mélange d'hydrate de chaux, de poix-résine et de goudron ; ce résidu est traité par l'acide chlorhydrique, et lavé ensuite à l'eau distillée. Le charbon ainsi obtenu est léger, très-poreux et à peu près pur. Pour certains usages : la décoloration du bois de campêche par exemple, il a quatre fois plus d'efficacité que le charbon le mieux préparé. (M. STENHOUSE.)

PRÉPARATION ET RÉVIVIFICATION DU NOIR ANIMAL.

On prépare ordinairement le noir animal dans des fours de grande capacité (*fig.* 386), où l'on introduit des marmites en fonte (*fig.* 387) remplies d'os destinés à être calcinés. Ces marmites placées les unes sur les autres, se ferment mutuellement ; la dernière seule porte un couvercle. Le foyer A est de niveau avec la sole du four ; la chambre D où se trouvent disposées les marmites est séparée du foyer A par un mur en briques réfractaires, la flamme est également répandue dans la chambre D par les quatre ouvertures *c*, *c*, *c*, *c* ménagées dans le mur B. Le

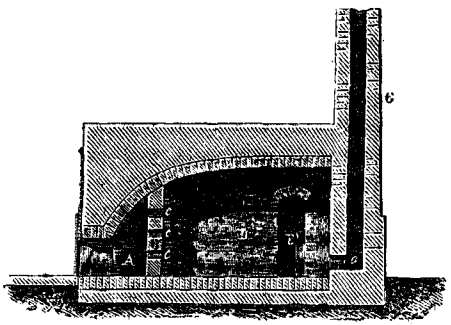


Fig. 386.

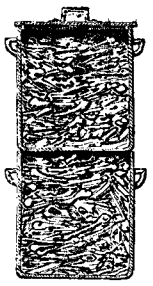


Fig. 387.

chargement du four se fait par la porte E. Des ouvertures *o*, *o*, *o*, *o*, *o*, percées dans le mur CC permettent aux gaz de se dégager par la cheminée *c*.

Une faible quantité de combustible suffit pour commencer la calcination; en effet, dès que les gaz qui se dégagent des os sont embrasés, la chaleur devient assez forte pour continuer la carbonisation.

Quand les marmites sont froides, on en retire le charbon qui a conservé la forme des os; le charbon est alors concassé dans un moulin et passé au crible. On produit ainsi le noir *en poudre* et le noir *en grain*.

Lorsqu'on se propose d'employer, dans les laboratoires, le noir en poudre comme décolorant, il est indispensable de le traiter préalablement par l'acide chlorhydrique et de le laver ensuite à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de sels calcaires. Sans cette précaution, le noir animal abandonnerait une certaine quantité de chaux aux liqueurs acides soumises à son action et les rendrait impures.

Les appareils précédents pourraient servir à la révivification du noir animal, mais il est plus économique de se servir de fours spéciaux, parce que d'une part on conserve la forme granuleuse du noir; de l'autre, on dépense moins de combustible : la révivification exigeant une température beaucoup moins élevée que celle qu'exige la fabrication du noir neuf; de plus on obtient en même temps une calcination plus régulière.

Un des meilleurs appareils pour la révivification du noir animal est le four coulant de M. Crespel-Delisse. Il se compose (*fig.* 388) d'un

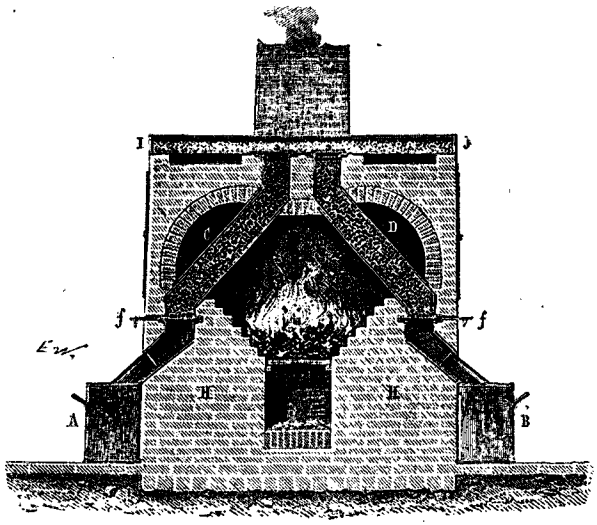


Fig. 388.

massif de maçonnerie HH, dans l'axe duquel est disposé un foyer. Ce foyer est surmonté d'une voûte dans laquelle sont encastrés des tuyaux

rectangulaires, inclinés C et D, se relevant verticalement par un coude à la partie supérieure. Là, leur ouverture débouche dans un vase plat en tôle IJ, qui règne sur toute l'étendue du four; un espace libre

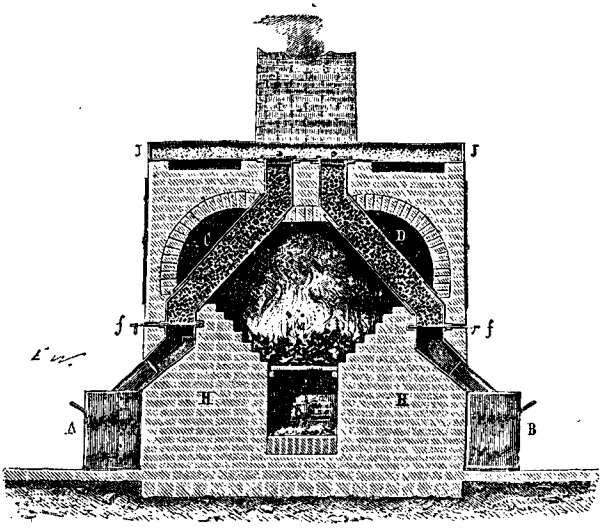


Fig. 348.

sous ce vase reçoit les gaz de la combustion par 18 carneaux correspondant chacun à un intervalle entre deux des tuyaux.

A la partie inférieure des tuyaux C, D, un ajutage porte un registre *f*, qui permet de fermer et d'ouvrir à volonté chacun des tuyaux. A l'extrémité des ajutages s'adapte le bec des étouffoirs A, B. Chacun de ces étouffoirs doit contenir le produit calciné dans un tuyau.

L'opération est facile à diriger : on chauffe lentement d'abord tout le four, et l'on fait dessécher le noir en grains lavé qu'il s'agit de révivifier; ce noir est étendu sur le vase IJ; dès qu'il est sec, on en remplit les 20 tuyaux, dont les registres *f* sont fermés; puis on pose un couvercle de tôle sur chaque embouchure supérieure.

Lorsque tout le four est à la température rouge-cerise qu'il doit conserver, la calcination dure environ une demi-heure; on approche un étouffoir sous chaque ajutage inférieur, on tire les registres *f*, et le noir tombe dans les étouffoirs que l'on ferme.

On pousse de nouveau les registres; on remplit les tuyaux avec le noir séché sur le vase IJ; au bout de 25 minutes on vide les étouffoirs dans un récipient en briques, et ils sont prêts à recevoir le produit calciné d'une nouvelle opération.

Ce four fonctionnant jour et nuit, donne 48 charges en 24 heures; représentant, à 20 litres chacune, 960 kil. de noir révivifié par tuyau ou 19,600 kil. pour les 20 tuyaux.

On soumet ce noir à un blutage énergique, afin de séparer la poudre

fine, qui est employée comme excipient des urines, des engrais fluides, ou pour diviser les écumes de défécation. (M. PAYEN.)

Noir de schiste.

On a découvert auprès de Menat, en Auvergne, des schistes bitumineux légers qui donnent, après une calcination en vase clos, un charbon décolorant; ce charbon argileux n'a pas, comme le noir animal, la propriété d'enlever la chaux mise en excès dans les liquides sucrés. Il existe dans ces schistes du bisulfure de fer qu'il est impossible de séparer entièrement. Ce composé passant à l'état de protosulfure pendant la carbonisation, peut alors réagir sur la matière colorante des sirops; augmenter son intensité et compenser en partie l'effet décolorant du noir. Ces deux circonstances se sont opposées à l'emploi du charbon de schiste de Menat, dans la fabrication et le raffinage des sucres.

(M. PAYEN.)

COMBUSTIBLES FOSSILES.

GISEMENT ET RECHERCHE DES COMBUSTIBLES FOSSILES.

Les combustibles fossiles sont divisés ordinairement en trois grandes classes : le *lignite*, l'*anthracite* et la *houille*.

L'anthracite et la houille se rencontrent dans les terrains de transition. Les lignites appartiennent aux terrains tertiaires. Ces combustibles proviennent évidemment de l'altération des substances végétales. En effet, les lignites qui se rapprochent le plus de l'époque actuelle, renferment des parties présentant des traces d'organisation végétale, qui lient les lignites aux tourbes; d'un autre côté, les lignites contiennent également des parties qui offrent une grande analogie avec les houilles; par la seule inspection il est facile de constater, dans les combustibles fossiles, un passage graduel des substances ligneuses aux anthracites, qui sont formées presque exclusivement de carbone.

Le terrain houiller est caractérisé par une grande abondance de débris végétaux, dont on trouve les empreintes dans les schistes qui accompagnent la houille. Ces débris offrent beaucoup de ressemblance avec les plantes qui croissent dans les régions équatoriales: ce sont, des feuilles de fougère arborescente (*fig.* 389), des tiges de prêle (*fig.* 390), des lycopodes (*fig.* 391).

La houille forme des couches d'épaisseur et de continuité très-variables, mais dont le caractère constant est de se conformer à toutes les allures des couches de schistes et de grès houiller entre lesquelles elles sont comprises. Cette stratification est indiquée par les variations de nature, de pureté, par des filets de schiste intercalés, et par des *barres*

continues qui divisent les couches en plusieurs assises. Enfin les houilles elles-mêmes présentent souvent un grand nombres de débris, qui

Fig. 389.

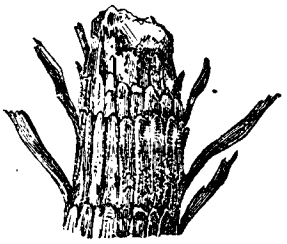


Fig. 390.

rendent leur structure *rayée* et *plâtreuse*, suivant le sens de la stratification.

La stratification de la houille ne doit pas cependant être considérée comme absolue, et être comparée à celle des couches argileuses des grandes formations sédimentaires, ni même à celle des grès et des schistes qui alternent avec elle. Certains gîtes présentent des formes massives, ondulées, sans que ces ondulations soient motivées par l'allure du terrain, et démontrent que l'origine de la houille comporte, tout à la fois des couches minces continues et de la plus grande régularité, et des couches puissantes, tellement limitées et irrégulières qu'elles peuvent être assimilées à des amas.

Fig. 391.

Le nombre des couches de houille dans un même terrain paraît, ainsi que leur puissance et leur continuité, sujet à de très-grandes variations. Cependant il existe une certaine liaison entre ces diverses conditions ; les couches minces et régulières sont assez ordinairement continues et multipliées ; les couches puissantes et inégales sont, au contraire, peu nombreuses et limitées dans leur étendue.

Les couches de houille sont rarement dans la position où elles ont été produites, car cette position devrait se rapprocher sensiblement de l'horizontale ; condition nécessitée, sinon par le mode de génération de la houille elle-même, du moins par les couches de grès et de schistes entre lesquelles elle est stratifiée. Le plus souvent l'ensemble du terrain est accidenté non-seulement par des inclinaisons plus ou moins fortes, mais encore par des plis qui changent ces inclinaisons et contournent les

couches de telle sorte qu'un puits vertical peut les couper plusieurs fois.

Les accidents auxquels sont sujettes les couches de houille sont : l'*inclinaison*, les *plis*, les *crains*, les *brouillages*, et les *failles*.

L'*inclinaison* est l'accident le plus général ; il est rare en effet, que les couches se présentent dans une position horizontale; presque toujours elles ont des pendages déterminés et une direction fixe. Cette inclinaison n'est soumise à aucune règle ; il y a des couches presque verticales, et il y en a d'inclinées au-dessus et au-dessous de 45°. Ces inclinaisons sont le résultat de perturbations, de soulèvements ou d'affaissements du sol, postérieurs au dépôt du terrain.

La direction des couches est assez généralement constante dans un bassin houiller, mais les inclinaisons varient. Ainsi l'on a remarqué que, sur les lisières opposées d'un bassin, les pendages étaient le plus souvent en sens opposé, et l'on a constaté qu'il y avait quelquefois réunion de ces deux pendages vers le milieu du bassin, par une partie plane ou courbe qui a reçu le nom de *fond de bateau* ou *cul-de-sac* (*fig.* 392), parce qu'en effet la coupe des deux pendages ainsi réunis rappelle assez bien la coupe d'un bateau. Le changement des inclinaisons entraîne souvent l'existence de raccordements, qui sont les *plis* des couches. Dans la plupart des bassins les plis sont à grands rayons ; mais ceux que présentent les grands bassins septentrionaux sont quelquefois tellement subits et prononcés qu'ils changent l'inclinaison des couches de 10 et 15° à 75 et 80° (*fig.* 393).

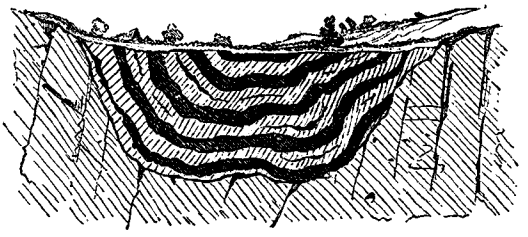


Fig. 392.

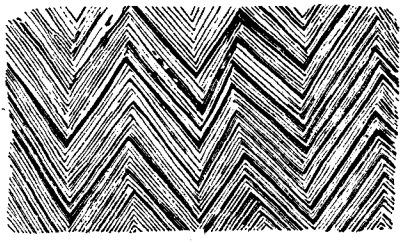


Fig. 393.

Les plis sont accompagnés, dans les couches puissantes, de renflements et d'étranglements. Ces étranglements et ces renflements sont souvent solidaires, et, dans quelques bassins, les mineurs ont l'habitude de dire, lorsque le toit et le mur de la mine s'écartent brusquement : La couche se renfle, elle va se perdre. Lorsque le toit et le mur, se rapprochant, viennent à se toucher et à supprimer momentanément la couche, l'accident prend le nom de *crain* ou *coufflée*.

Les *failles* sont des accidents très-communs dans les couches de houille : ce sont des cassures qui affectent tout l'ensemble du terrain et y causent des dénivellations plus ou moins considérables.

Les *brouillages* sont des intervalles, plus ou moins considérables, compris entre deux plans de fracture et dans lesquels toutes les couches sont brisées et réduites en blocs anguleux mélangés ensemble.

La formation houillère est la seule dans toute la série des terrains, où la présence des couches de combustible soit assez fréquente et assez ordinaire pour qu'il soit rationnel d'y faire des recherches sans aucun autre indice que la certitude de l'existence de la formation, c'est-à-dire la reconnaissance des grès et des schistes de cette époque.

Deux cas peuvent se présenter dans une recherche de houille : 1° avoir à rechercher la houille dans un bassin connu où il existe déjà des exploitations ; 2° chercher la prolongation d'un bassin houiller sous d'autres terrains superposés, ou même chercher *à priori* si la formation houillère existe sous les terrains de la surface. Dans le premier cas, les recherches doivent être guidées par la connaissance des accidents et de l'allure des couches de houille du bassin que l'on explore. Toutes les fois que, dans un bassin, la direction des couches connues conduit sur un point, et que l'inclinaison consultée donne également l'espoir de rencontrer, à une profondeur convenable, le prolongement de ces couches, une recherche est rationnelle et peut être entreprise. Si, par suite de l'absence ou du trop grand éloignement des exploitations, l'on ne peut obtenir aucun indice sur la position probable de la houille, cette position ne pourra être déterminée que par l'exploration de toute l'épaisseur du terrain, et cette épaisseur devra être forcée jusqu'aux conglomérats inférieurs ou jusqu'aux terrains de transition. Les bassins stériles sont des exceptions ; les parties privées de houille n'y sont que des lacunes ; et l'insuccès sur un point ne doit pas empêcher les recherches sur un autre.

Certains bassins ne sont connus que par des séries d'affleurements, interrompus par des terrains plus récents qui recouvrent la plus grande partie de la surface houillère. L'analogie de composition des lambeaux découverts, l'harmonie de direction et de pendage des couches, enfin l'exemple de quelques explorations qui poursuivent déjà les couches sous les terrains superposés, ont conduit à reconnaître et à admettre, dans la plupart de ces cas, la continuité souterraine entre ces divers lambeaux et leur réunion en un ou plusieurs bassins.

L'expérience a démontré que les recherches devaient être guidées par le grand principe de la direction, non pas seulement des couches houillères connues, mais du terrain de transition qui les enserre ; qu'un puits de recherche doit s'écarter le moins possible de l'axe général du bassin afin d'éviter de tomber sur quelque saillie du terrain de transition ; enfin que les recherches doivent être faites de proche en proche, parce que le bassin peut s'infléchir pour prendre une autre direction, ou même se rétrécir et s'interrompre.

En résumé, pour résoudre les questions relatives à la recherche des houilles, il faut calculer la série des terrains à traverser d'après la posi-

tion géologique du point proposé, les épaisseurs probables de ces terrains, puis enfin, les chances de trouver le terrain houiller d'après les conditions des surfaces connues (1).

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES COMBUSTIBLES FOSSILES.

Lignite. — Le lignite comprend tous les combustibles minéraux, quel qu'en soit le gisement, qui ne donnent pas de coke. Ils laissent, par la calcination en vase clos, 30 p. 100 de cendres, et donnent des matières liquides plutôt acides qu'alcalines. Le lignite est d'une cassure compacte, conchoïde, quelquefois résinoïde, et dont le tissu ressemble toujours à celui du bois.

Le lignite conserve presque toujours la forme du bois qui l'a produit; aussi est-il souvent appelé *bois fossile*, *bois bitumineux*. Il existe en Allemagne des localités où le lignite est exploité pour servir à la peinture. Ce lignite, séparé par des lavages des matières terreuses qui l'accompagnent, porte le nom de *terre de Cassel* ou *de Cologne*, et est employé alors dans les arts.

On rencontre une autre variété de lignite, connu sous le nom de *lignite terreux*, qui est mélangé à une grande quantité de substances terreuses, et renferme souvent assez de *pyrites* pour être exploité comme minerai de couperose et d'alun (tel est le lignite du Soissonnais), ou bien, étant brûlé, ses cendres peuvent servir d'engrais.

Le lignite se trouve encore sous une autre variété, compacte, noire et brillante, qui sert à la fabrication d'objets d'ornement, sous le nom de *jayet*, *jais*, *ambre* ou *succin noir*. Cette variété de lignite est principalement exploitée en France, dans les départements de l'Aude et des Hautes-Alpes; à l'étranger, dans les Asturies, en Prusse et en Irlande. Cette industrie, très-importante au commencement de ce siècle, est complétement tombée. On préfère aujourd'hui le *jais artificiel*, verre noir tiré en tubes déliés; ou la *fonte de Berlin*, fonte de fer très-finement moulée en bijoux de toute espèce; ou encore les émaux noirs, les toiles métalliques vernies, etc.

Anthracite. — L'Administration des Mines considère comme anthracite tous les combustibles minéraux, quel qu'en soit le gisement, qui ne donnent pas de coke, c'est-à-dire dont les éléments fixes ne s'agglutinent pas fortement par la calcination brusque en vase clos, ou par la carbonisation opérée en grand; qui donnent, abstraction faite des cendres, au moins 85 p. 100 de résidu fixe par la calcination en vase clos; qui ne fournissent à la distillation que des traces de matières huileuses et aqueuses.

L'anthracite se présente ordinairement sous la forme d'une substance noire, friable, sèche au toucher, tachant les doigts en noir

(1) *Traité du gisement et de l'exploitation des minéraux utiles de* A. Burat.

foncé, et laissant sur le papier un trait noir mat. Sa densité est de 1,6 à 1,21.

L'anthracite est employée comme combustible dans les cas où l'on a besoin d'un feu violent, car elle ne peut brûler qu'en grande masse. L'absence de bitume et sa forte densité la rendent très-difficile à allumer. L'anthracite est peu employée en Europe; mais la plupart des usines de la Pensylvanie n'ont pas d'autre combustible pour alimenter les foyers de leurs usines, et même pour réduire les minerais de fer.

L'anthracite pulvérisée et unie à de la houille et à une petite quantité d'argile, sert à fabriquer les *bûches économiques*.

Houilles. — Les houilles doivent être d'un noir éclatant, d'une cassure conchoïde, inégale, lamelleuse et schisteuse; elles sont fragiles et peu dures; leur poussière est noire ou d'un brun très-foncé; leur densité varie de 1,16 à 1,60. Les houilles contiennent beaucoup d'autres substances étrangères, telles que de l'argile, du carbonate de chaux, des sulfures de plomb et de fer, du sulfate de chaux, du sulfate de baryte, du phosphate de chaux et de la dolomie; l'oxyde de titane a été également remarqué dans plusieurs échantillons de houille. Outre ces substances minérales, les houilles renferment différentes matières bitumineuses, qui influent notablement sur leur valeur. Les pyrites nuisent beaucoup à leur qualité; en effet, le soufre qu'elles contiennent altère rapidement le fond des chaudières, et modifie les propriétés des métaux avec lesquels le combustible se trouve en contact. Les houilles donnent à la distillation : de l'eau, des gaz combustibles, de l'ammoniaque, des huiles empyreumatiques et des goudrons contenant un carbure d'hydrogène solide, la naphtaline.

Les houilles brûlent généralement avec une flamme d'un blanc jaunâtre, en répandant une abondante fumée noire. Lorsque la flamme a disparu, il reste un charbon, le *coke*, qui continue à brûler si la température du foyer est assez élevée.

Les houilles sont formées par un mélange de différents corps insolubles dans tous les dissolvants, et que l'on n'a pu, jusqu'à présent, séparer les uns des autres. La *propriété collante* des houilles, c'est-à-dire la facilité qu'elles ont de se ramollir et de se coller au feu, dépend en général du rapport entre l'oxygène et l'hydrogène. Une houille est d'autant plus collante qu'elle contient un plus grand excès d'hydrogène par rapport à l'oxygène. Quand la proportion d'hydrogène devient très-considérable, comme dans les bitumes, il ne reste plus sensiblement de coke : presque toute la houille passe à l'état de carbures d'oxygène qui sont volatils.

Les houilles peuvent être divisées en cinq classes, suivant qu'elles donnent un coke boursouflé, fritté, coagulé ou pulvérulent, après avoir été soumises à la distillation en vase clos.

1° *Houilles grasses et dures à courte flamme.* — Elles donnent un coke fritté ou un peu boursouflé; elles laissent au moins 75 p. 100 de coke

par la calcination en vase clos; elles se ramollissent peu quand on les charge dans un foyer à grille en ignition; elles donnent une flamme courte avec un grand brasier de coke en ignition. On ne les emploie dans les feux de maréchaux qu'à défaut des suivantes. Elles servent surtout à la fabrication d'un coke excellent pour la fusion des minerais de fer.

2° *Houilles grasses maréchales.* — Elles donnent le coke le plus boursouflé qui existe; elles rendent, en moyenne, 70 p. 100 de coke par la calcination en vase clos; elles se ramollissent considérablement lorsqu'on les charge sur un foyer à grille en ignition, et conviennent peu, sous ce rapport, à ce genre de foyer; intermédiaires entre la précédente et la suivante, pour la proportion de flamme et de résidu charbonneux produit pendant la combustion. Cette variété est comparativement très-rare, et convient mieux que toutes les autres aux fours à réverbère et aux feux de maréchaux; aussi, les serruriers, les forgerons, les cloutiers et tous ceux qui travaillent le fer les préfèrent aux autres variétés. Les plus estimées sont celles de Saint-Étienne et de Mons.

3° *Houilles grasses à longue flamme.* — Elles donnent un coke toujours un peu boursouflé; mais elles en laissent une quantité moindre que la précédente par la calcination en vase clos : en moyenne, plus de 60 p. 100; elles se ramollissent toujours un peu sur la grille, cependant sans l'obstruer autant que la précédente; elles développent, par la combustion, une flamme abondante et très-vive, avec un médiocre brasier de coke en ignition. Le coke qu'elles produisent est boursouflé, et ne convient pas, en général, aux applications métallurgiques. Ces houilles sont surtout employées dans la fabrication du gaz d'éclairage, et pour le chauffage domestique; elles s'agglutinent assez difficilement, ce qui les rend excellentes pour être brûlées sur des grilles. Le *cannel-coal* appartient à cette variété; on le trouve en Irlande et dans le Lancashire. C'est une houille compacte, noire, brillante, d'une apparence résinoïde, ne tachant pas les doigts, et pouvant être travaillée au tour et prendre un très-beau poli. Elle sert à faire des encriers, des tabatières, des vases, etc. La chaleur la divise en feuilles très-minces; elle peut prendre feu à la flamme d'une chandelle, en brûlant sans se fondre, et avec une flamme jaunâtre très-vive; de là son nom anglais, *cannel-coal*, qui signifie *charbon chandelle.*

4° *Houilles sèches ou houilles maigres à longue flamme.* — Elles fournissent un coke qui est toujours fritté et possède peu de consistance; la calcination en vase clos abandonne 60 p. 100 de résidu; elles donnent, par la combustion sur une grille, un faible brasier de coke en ignition, et une flamme assez longue, mais moins vive que les précédentes. Le menu ne peut être transformé en coke, et est d'un mauvais emploi dans les feux de maréchaux. Elles sont employées pour chauffer les chaudières à vapeur, et sont appliquées aux usages qui n'exigent pas une haute température. Les houilles de Blanzy appartiennent à cette division.

5° *Houilles sèches sans flamme.* — Ces houilles brûlent difficilement; elles doivent leurs propriétés à l'excès de carbone qu'elles contiennent. Ces houilles servent aux usages domestiques, dans les briqueteries et les fours à chaux. Dans cette division peuvent se placer les houilles de Bourg-Lastic (Puy-de-Dôme), de Ceral (Aveyron), de Noroy (Vosges), de Zinsweyer, dans le grand-duché de Bade, de Rolduc et d'Obernkirchen.

La houille, quand elle est récemment extraite, subit un commencement de décomposition à une température inférieure à 100°; elle dégage de l'eau, du gaz et des huiles carburées; le dégagement ne devient abondant qu'au delà de 100°, et continue jusqu'à une température de 330°, et probablement au delà, jusqu'au point où la décomposition de la houille devient complète.

Les houilles qui proviennent des mines à *grisou* dégagent de l'hydrogène carboné; celles qui proviennent des mines où il n'y a pas de grisou n'en dégagent point; les gaz qu'elles donnent consistent principalement en azote. Cette dernière propriété est curieuse : elle donne au mineur un moyen de reconnaître si la veine dont il va commencer l'exploitation produira du grisou.

Les houilles provenant de mines à grisou s'altèrent par l'exposition à l'air; elles perdent de l'hydrogène carboné, et une partie, sinon la totalité, du principe gras qui détermine la formation du coke lors de la calcination; elles se dilatent souvent et tombent en poussière. Le gaz hydrogène carboné se dégage lors même que la pression de l'atmosphère ambiante est quintuple de la pression atmosphérique.

(M. DE MARSILLY.)

Les houilles, réunies en grandes masses, s'enflamment quelquefois spontanément. Ce phénomène se produit surtout quand les houilles sont humides, et qu'elles sont menues ou pyriteuses. La cause est due probablement à l'oxydation du sulfure de fer sous l'influence de l'air et de l'humidité, réaction accompagnée d'un grand développement de chaleur. Cet accident peut être prévenu en ayant soin de disposer les masses de combustible de manière que l'air les traverse facilement, afin que la chaleur ne puisse pas s'y accumuler.

ANALYSE DES COMBUSTIBLES FOSSILES.

L'analyse des combustibles fossiles peut se faire de deux manières. La première consiste à déterminer les proportions de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote que renferme une houille; elle n'est pas propre à faire connaître d'une manière certaine les propriétés calorifiques du combustible. Cette analyse porte le nom d'*analyse médiate*. Elle s'exécute comme l'analyse d'une substance organique : aussi nous ne nous en occuperons pas ici, ce sujet étant traité d'une manière complète dans la chimie organique. (Voy. *Analyse organique*, au quatrième volume.)

La seconde méthode, qui porte le nom d'*analyse immédiate*, a pour but de déterminer la nature et les proportions des gaz, des liquides et du charbon qu'un combustible produit lorsqu'on le chauffe fortement, sans le contact de l'air, et la nature ainsi que la proportion des cendres qu'il laisse lorsqu'il est brûlé. Dans ces essais, il faut avoir également soin de constater toutes ses propriétés et les changements qu'il éprouve ; savoir s'il ne change pas de forme au feu, s'il reste intact ou s'il se fendille, s'il se contracte ou non, s'il se ramollit, s'il se fond, s'il se boursoufle ; comment il brûle, en s'agglomérant ou non, avec ou sans flamme, avec ou sans fumée ; quelle odeur il exhale, quel aspect ont les cendres qu'il laisse après la combustion. Enfin, pour avoir une connaissance complète des qualités d'un combustible, il faut déterminer son pouvoir calorifique, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il dégage en brûlant. Nous allons faire connaître les procédés convenables pour arriver à la solution de ces différents problèmes, en les empruntant au *Traité de docimasie* de M. Berthier.

Essais préliminaires. — La plupart des combustibles ayant la facilité d'absorber de l'eau hygrométrique, souvent en très-grande proportion, il faut toujours commencer par les dessécher dans une étuve à une température voisine du point d'ébullition de l'eau, pour savoir la perte de poids qu'ils éprouvent. D'une autre part, on les soumet à quelques essais préliminaires pour constater quelques-unes de leurs propriétés.

1° On en met un morceau dans un petit matras de verre, on incline ce matras presque horizontalement, et on chauffe la panse lentement et graduellement jusqu'à ramollissement du verre, soit à la lampe, soit sur un feu de charbon. On examine les changements qu'éprouve le morceau de combustible, et surtout les liquides qui s'en dégagent successivement. L'eau apparaît toujours la première, et distille sans mélange d'huile ; on doit à ce moment examiner si elle est acide ou alcaline, en introduisant dans le tube l'extrémité d'une petite bande de papier bleu et de papier jaune ; ensuite viennent les huiles et les bitumes. Après avoir chauffé jusqu'au rouge, on casse le matras pour en extraire le charbon et voir quel est son aspect. 2° On chauffe un morceau du combustible en plein air, dans un têt ou dans une petite capsule de platine ; il faut observer les phénomènes qu'il présente en brûlant. 3° On en réduit une petite portion en poudre impalpable, que l'on fait bouillir avec une dissolution étendue de potasse caustique pour voir s'il se dissout des matières résineuses ; dans ce cas, la liqueur acquiert une couleur brune plus ou moins foncée.

Analyse immédiate. — Pour faire l'analyse immédiate, il faut recueillir et doser tous les produits de la distillation. L'appareil le plus simple consiste en une petite cornue ou en un tube de verre d'environ 1 centimètre de diamètre, bouché par un bout et courbé en forme de cornue, et légèrement déprimé vers l'extrémité ouverte. Il faut adapter à cette

extrémité, au moyen d'un bouchon de liége ou d'un tuyau de caoutchouc, un tube de verre d'un petit diamètre et convenablement recourbé, qui conduit les gaz dans une cloche placée sur le mercure. Quelques grammes de combustible concassé sont introduits dans le grand tube, qui est réuni à celui qui conduit les gaz sous la cloche; il faut le disposer sur un feu de charbon ou sur une forte lampe, de telle manière que la panse seule reçoive l'impression de la chaleur, et que le col soit notablement incliné vers l'ouverture, afin que les liquides distillés puissent glisser vers cette partie et ne retombent point dans la panse. Le tube doit être chauffé graduellement, pour que la chaleur ait le temps de pénétrer jusqu'au centre de la masse; mais il faut cependant arriver à chauffer jusqu'au point de ramollir le verre. Alors, lorsque l'appareil est complétement refroidi, on mesure le volume des gaz. On coupe avec une lime la partie du tube qui renferme le charbon, celui-ci est détaché et pesé immédiatement. Quant aux liquides, ils peuvent être recueillis en partie; mais la plus grande partie, et principalement les huiles épaisses, dont le dégagement a lieu à la fin du tube, adhèrent tout le long des parois. Pour les doser, il faut peser le tube, le concasser grossièrement, le chauffer au rouge jusqu'à ce qu'il soit devenu très-net, et le peser de nouveau. La perte du poids donne la proportion exacte du liquide adhérent.

Si l'on voulait analyser les gaz, il faudrait avoir soin de tenir compte de l'air contenu dans l'appareil avec lequel ils se trouvent mélangés. Comme ces gaz varient pendant tout le temps de l'opération, il peut être utile de les fractionner pour examiner séparément ceux qui se produisent aux différentes époques de la distillation.

Pour examiner les produits liquides, il faut en introduire une dizaine de grammes dans une petite cornue, dont le col est introduit dans de petits ballons que l'on pèse avec soin; en changeant ces ballons de temps en temps, et les pesant de nouveau, on recueille séparément des fractions connues, et en quantité connue de la matière liquide. Pour en connaître la proportion totale, il faut déterminer, comme il a été dit, le poids de la portion qui adhère au col de la cornue.

La distillation dans des appareils de verre donne toujours une proportion un peu trop forte de charbon, parce que celui-ci ne peut pas être assez fortement chauffé pour être entièrement privé de toute matière volatile. Afin d'en avoir la proportion exacte, il faut le calciner dans un creuset, ou mieux encore calciner immédiatement 5 à 10 grammes du combustible lui-même, pour déterminer la proportion de charbon qu'il contient. Cette calcination peut être faite dans un creuset de terre; mais il est préférable de se servir d'un creuset de platine. Pour éviter la combustion d'une partie du charbon par le contact de l'air, on place le creuset, muni de son couvercle, dans un autre creuset également recouvert; et, pour plus de précautions encore, on met quelques charbons autour du creuset intérieur par-dessus son couvercle. De cette manière, l'air extérieur qui parvient à s'introduire dans le grand creuset se con-

vertit en acide carbonique, et ne peut par conséquent exercer aucune action sur le combustible soumis à la calcination.

La quantité de cendres se détermine en prenant 10 grammes de matière réduite en poudre qu'on brûle dans une petite capsule de platine, en l'agitant de temps en temps pour renouveler les surfaces, en ayant soin, cependant, de n'exposer le combustible qu'à un courant d'air modéré et bien régulier; autrement, les cendres sont si légères, qu'elles seraient enlevées avec la plus grande facilité. Ces expériences se font facilement sous la moufle d'un fourneau de coupelle; mais, en prenant quelques soins, elles peuvent être exécutées sur un fourneau ordinaire. Si l'on veut se procurer une quantité de cendres un peu considérable pour en faire l'analyse complète, il faut brûler un grand volume de combustible dans une bassine de tôle; comme les dernières portions sont difficiles à incinérer, la combustion doit être achevée dans une capsule de platine chauffée au rouge. Les cendres renfermant beaucoup de carbonate de chaux, il faut, pour faire un dosage exact, convertir la chaux en chaux caustique, ou, au contraire, la saturer complétement d'acide carbonique. La chaux est amenée à l'état caustique par une forte calcination dans un creuset de platine; on lui rend l'acide carbonique qu'elle a perdu par l'incinération en la chauffant au rouge, après l'avoir mélangée avec du carbonate d'ammoniaque.

Pouvoir calorifique. — A poids égaux, les différents combustibles dégagent des quantités de chaleur très-inégales. Leur pouvoir calorifique est proportionnel à ces quantités; on ne peut avoir une mesure absolue de celles-ci, mais on détermine leurs rapports numériques en comparant entre eux les effets qu'elles produisent. On recherche tantôt les quantités d'eau qu'elles sont capables de vaporiser, tantôt les quantités de glace qu'elles peuvent fondre, et tantôt les poids d'eau qu'elles peuvent échauffer de 1 degré thermométrique. Ce dernier terme de comparaison est le plus usité. On prend presque toujours pour unité calorifique un poids d'eau égal au poids du combustible brûlé échauffé de 1 degré. Cette unité calorifique s'appelle *calorie.*

Lorsque l'on veut comparer les pouvoirs calorifiques par les quantités d'eau vaporisée, on se sert d'un alambic, et l'on détermine le poids des vapeurs d'eau condensées; mais ce moyen est tellement imparfait qu'il doit être généralement proscrit. En effet, les combustibles qui brûlent avec flamme sont plus propres à opérer des distillations que les combustibles qui brûlent sans flamme, et qui sont cependant capables de produire beaucoup de chaleur.

La détermination de la capacité calorifique en calories s'obtient directement à l'aide du *calorimètre* de Rumford. Cet instrument se compose d'une caisse rectangulaire en cuivre mince, traversée dans toute son étendue par un serpentin horizontal dont les coudes sont très-multipliés, et qui est terminé à son extrémité inférieure par une embouchure en forme d'entonnoir, et au-dessous de laquelle se trouve une petite grille;

sur la partie supérieure de la caisse se trouve une ouverture destinée à l'introduction de l'eau. Quand on veut se servir de cet appareil, on le remplit d'eau, dont il faut noter la température, puis on place un poids déterminé de combustible sur la grille. Les gaz s'élèvent alors dans l'entonnoir, d'où ils circulent dans le serpentin ; dès que la combustion est achevée, on observe le degré auquel un thermomètre plongé dans l'eau s'est élevé. De cette manière, il est facile de connaître l'échauffement qu'a éprouvé un poids déterminé d'eau, et par suite le poids de ce liquide qui n'aurait été chauffé que de 1 degré. Mais, pour que le résultat soit exact, il faut : 1° faire en sorte que l'eau soit dans toute sa masse à la même température; pour cela, la caisse doit être agitée avant de noter le degré du thermomètre; 2° brûler une quantité de combustible assez petite pour que les gaz aient à peu près perdu toute leur chaleur à leur sortie du serpentin, sans quoi il y aurait à faire une correction qui présenterait les plus grandes difficultés; 3° obvier aux pertes de chaleur qui ont lieu par le rayonnement de l'instrument. Rumford y est parvenu en mettant dans la caisse de l'eau dont la température soit abaissée autant au-dessous de celle de l'air qu'elle sera élevée au-dessus à la fin de l'opération; alors, pendant la première partie de l'expérience, l'air réchauffe la caisse, tandis qu'il la refroidit pendant la seconde moitié; on parvient à ce résultat par tâtonnement; ou, si le combustible n'éprouve pas d'altération dans sa nature en se brûlant en partie, il suffit d'arrêter l'expérience au moment où l'eau se trouve autant échauffée par rapport à l'air que l'air était échauffé par rapport à elle pendant l'opération ; 4° tenir compte de la caloricité de cette caisse ; cette caloricité doit avoir été déterminée par une expérience préliminaire ; d'ailleurs, comme la capacité des métaux pour le calorique est bien connue comparativement à celle de l'eau, il suffit de prendre le poids exact de la caisse pour calculer la quantité d'eau à laquelle elle équivaut; 5° enfin, il faut encore avoir égard à la quantité de chaleur qui se perd par rayonnement au-dessous de l'entonnoir.

Essai par la litharge. — Il est démontré, par un grand nombre d'expériences, que les quantités de chaleur émises par les différents combustibles sont exactement entre elles dans les rapports des quantités d'oxygène que ces combustibles absorbent en brûlant. D'après cela, lorsque la composition élémentaire d'un combustible est connue, il est facile de déterminer par le calcul quel est son pouvoir calorifique. En effet, il suffit pour cela de chercher quelle quantité d'oxygène il absorberait, pour que, en ayant égard à celui qu'il contient, tout son carbone puisse se transformer en acide carbonique et son hydrogène en eau, et de comparer cette quantité à celle que prend en brûlant un combustible dont la puissance calorifique a été déterminée par expérience, par exemple le charbon pur.

Ce principe adopté, il est facile de concevoir que, sans connaître la composition d'un combustible, son pouvoir calorifique pourrait être

évalué, en ayant le moyen d'évaluer le poids de l'oxygène qu'il absorberait en brûlant. Or cette évaluation peut s'obtenir d'une manière simple et expéditive, sinon rigoureusement, du moins assez exactement pour qu'on puisse en déduire des résultats fort utiles dans la pratique.

Plusieurs oxydes métalliques se réduisent avec une telle facilité, que lorsqu'ils sont chauffés avec un corps combustible, celui-ci se trouve brûlé complétement sans qu'aucun de ses éléments puisse échapper à l'action de l'oxygène. La composition de l'oxyde étant connue, en prenant le poids de la partie qui a été amenée à l'état métallique, on peut en déduire immédiatement la proportion d'oxygène employée à la combustion. Pour pouvoir recueillir le métal et le séparer de la partie non réduite, il faut qu'il soit fusible ainsi que son oxyde ; la litharge satisfait à toutes ces conditions, et l'expérience prouve qu'elle brûle complétement la plupart des matières combustibles employées pour produire de la chaleur ; il n'y a d'exception que pour quelques substances très-bitumineuses qui, renfermant une grande proportion d'éléments volatils, peuvent laisser échapper une partie de ces éléments avant que la température soit assez élevée pour que la réduction puisse avoir lieu. L'expérience se fait de la manière suivante :

Un gramme de combustible réduit en poudre est mêlé avec une vingtaine de grammes de litharge ; le mélange est placé avec soin dans un creuset de terre et recouvert de 30 grammes de litharge pure ; ce creuset à moitié rempli, et muni de son couvercle, est placé dans un fourneau de calcination déjà échauffé et rempli de charbon bien allumé. Il y a ramollissement, bouillonnement, et souvent boursouflement. Lorsque la fusion est complète, on ouvre le creuset et l'on donne un coup de feu pendant environ dix minutes pour que tout le plomb puisse se rassembler en une seule masse. Le creuset est retiré et cassé après son refroidissement, pour retirer le culot de plomb que l'on pèse ; si l'opération a été bien exécutée, il doit n'adhérer ni au creuset, ni à la scorie, et il suffit d'un coup de marteau pour l'enlever. Il faut toujours opérer avec de litharge pure. Le carbone pur produirait avec de la litharge exempte de minium, 34 fois son poids de plomb, et l'hydrogène 103,5 son poids, c'est-à-dire un peu plus de trois fois autant que le carbone. On peut, d'après ces données, trouver pour un combustible quelconque son équivalent soit en carbone, soit en hydrogène, sous le rapport de l'effet calorifique. Lorsqu'un combustible renferme des matières volatiles, on en connaît la proportion par l'analyse immédiate : si, de plus, on recherche la proportion de plomb qu'il donne avec la litharge, il est facile de calculer l'équivalent, en carbone, des matières volatiles et par conséquent de savoir quelle est la valeur calorifique des substances que l'on dégage d'un combustible en le soumettant à la carbonisation. Supposons qu'une substance fournisse à la distillation C de charbon, soustraction faite du poids en cendres, et V de matières volatiles, et qu'il produise P de plomb avec la litharge. La quantité C de charbon donne-

rait $34 \times C$ de plomb ; la quantité V ne donnerait que $P - 34 \times C$; elle équivaudrait donc à $\frac{P - 34 \times C}{34}$ de carbone ; il suit de là que les quantités de calorique développées par le charbon, les matières volatiles et le combustible non altéré, seraient entre elles comme les nombres $34 \times C$, $P - 34 \times C$ et P qui représentent les quantités de plomb, ou comme les nombres C, $\frac{P - 34 \times C}{34}$ et $\frac{P}{34}$ qui représentent des quantités de carbone.

Ces évaluations, auxquelles on parvient d'une manière si simple, sont propres à bien faire connaître la valeur relative des différents combustibles et le meilleur usage que l'on peut faire de chacun d'eux. Connaissant la proportion de plomb que donne un combustible avec la litharge, il est facile de calculer son pouvoir calorifique ou calorie, parce que des expériences directes ont déterminé le poids d'eau pure que le charbon peut échauffer de 1 degré : ce poids est, selon M. Despretz, de 7815 fois celui du charbon ; or, comme ce corps produit avec la litharge 34 fois son poids de plomb, il s'ensuit que chaque partie de plomb produite équivaut à 230 unités calorifiques ou calories.

Nous donnerons maintenant trois tableaux indiquant la composition des différentes variétés de houille.

Les deux premiers tableaux sont de M. Regnault; ils donnent la composition des lignites et des houilles. Les houilles, avant d'être analysées, avaient été complétement desséchées à la température de 120°. Les pertes ont varié de 1,36 à 1,60. La quantité d'azote est en général très-faible dans les anthracites, et dans les autres combustibles; elle varie de 1,5 à 2. D'après cela on a regardé les volumes réunis de l'oxygène et de l'azote comme représentant le volume du premier gaz.

Nous avons ajouté à ces tableaux les puissances calorifiques de ces combustibles d'après Péclet. Elles sont calculées, en admettant qu'elles résultent du carbone et de l'excès d'hydrogène qu'ils contiennent, et en prenant les chiffres 8080 et 34462 pour les puissances calorifiques du carbone et de l'hydrogène.

On peut tirer les conséquences suivantes de ces tableaux. La proportion de charbon laissée par un combustible fossile, est d'autant plus grande que ce combustible renferme moins d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Le pouvoir calorifique des anthracites et des houilles est au moins égal à celui du charbon. A mesure qu'on se rapproche des combustibles de l'époque actuelle, le pouvoir calorifique diminue rapidement. Les bitumes seuls font exception à cette règle. A mesure que la décomposition de la substance organique avance, la proportion d'hydrogène diminue graduellement, tandis que la quantité de charbon augmente.

Le second tableau est de M. de Marsilly. Il est extrait d'un travail très-étendu sur les houilles qui alimentent la place de Paris et dont nous avons déjà cité les principales conclusions.

TABLEAU DES ANALYSES FAITES PAR M. REGNAULT.

DÉSIGNATION des COMBUSTIBLES.	LIEUX d'où ILS PROVIENNENT.	DENSITÉ.	NATURE du COKE.	COMPOSITION					HYDROGÈNE en EXCÈS.	PUISSANCE CALORIFIQ.
				POIDS DU COKE.	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE ET AZOTE.	CENDRES.		
Combustibles de la formation carbonifère.										
Anthracites	Pensylvanie	1,462	Pulvérulent	84,83	90,45	2,13	2,45	4,97	2,09	8028
	Pays de Galles	1,348	Id.	89,72	92,56	3,33	2,53	1,58	2,98	8525
	Mayenne	1,367	Id.	89,96	91,98	3,92	3,16	0,94	3,48	8630
	Rolduc	1,343	Id.	86,96	91,45	4,18	3,12	2,25	3,95	8750
Houilles grasses et dures	Alais (Rochebelle)	1,322	Boursouflé	76,29	89,27	4,85	4,47	1,41	4,23	8670
	Rive-de-Gier (Puits Henry)	1,315	Id.	78,34	87,85	4,90	4,29	2,96	4,30	8580
Houilles grasses maréchales	Rive-de-Gier, 1	1,298	Très-boursouflé	66,72	87,45	5,14	5,63	1,78	4,36	8568
	Grand'Croix, 2	1,302	Id.	68,36	87,79	4,86	5,91	1,44	4,04	8485
	Newcastle Richardson	1,280	Id.	»	87,95	5,24	5,41	1,40	4,49	8651
Houilles grasses à longues flammes	Flenu de Mons, 1	1,276	Boursouflé	»	84,67	5,29	7,94	2,10	4, 8	8281
	Id. 2	1,292	Id.	»	83,87	5,42	7,03	3,68	4,44	8306
	Rive-de-Gier. Cimetière, 1	1,288	Id.	67,33	82,04	5,27	9,12	3,57	4,00	8006
	Rive-de-Gier. Id. 2	1,294	Id.	66,11	84,83	5,61	6,57	2,99	4,69	8470
	Rive-de-Gier. Couzon 1	1,298	Id.	61,88	82,55	5,59	9,11	2,72	4,32	8160
	Rive-de-Gier. Id. 2	1,311	Id.	60,28	81,71	4,89	7,98	5,32	3,88	6939
	Lavaysse	1,284	Id	52,77	82,12	5,27	7,48	5,13	4,23	8092
	Lancashire (candle-coal)	1,317	Id.	55,35	83,75	5,66	8,04	2,55	4,54	8331
	Epinac	1,353	Id.	59,97	84,12	5,10	11,25	2,53	3.53	7770
	Commentry	1,319	Id.	63,16	82,92	5,29	11,75	0,23	3,65	7940
Houilles sèches à longues flammes	Blanzy	1,362	Fritté	54,72	76,48	5,23	16,01	2,28	3,09	7243

SUITE DU TABLEAU DES ANALYSES DE M. REGNAULT.

DÉSIGNATION des COMBUSTIBLES.	LIEUX d'où ILS PROVIENNENT,	DENSITÉ.	NATURE du COKE.	COMPOSITION					HYDROGÈNE en EXCÈS.	PUISSANCE CALORIFIQ.
				POIDS DU COKE.	CARBONE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE ET AZOTE.	CENDRES.		
Combustibles des terrains secondaires.										
Anthracite.....	Lamure.....	1,362	Pulvérulent....	89,50	89,77	1,67	3,99	4,57	1,49	7766
	Macot.....	1,919	Id.....	88,90	71,49	0,92	1,12	26,47	0,79	6048
Houille.....	Obernkirchen.....	1,279	Très-boursouflé.	77,80	89,50	4,83	4,67	1,00	4,27	8702
	Ceral.....	1,294	Fritté.....	53,"0	75,38	4,74	9,02	1,86	3,66	7351
	Noroy.....	1,410	Pulvérulent	51,20	63,28	4,35	13,17	19,20	2,77	6067
Jayet.....	Saint-Girons.....	1,316	Fritté.....	42,50	72,94	5,45	17,53	4,08	3,35	7047
	Belertat.....	1,305	Id.....	42,00	75,41	5,79	17,91	0,89	3,64	7347
Combustibles des terrains tertiaires.										
Lignite parfait...	Dax.....	1,272	Pulvérulent.....	49,10	70,49	5,59	18,93	4,99	3,32	6839
	Bouches-du-Rhône.....	1,254	Id.....	41,10	63,88	4,58	18,11	13,43	2,41	5991
	Mont-Mérinet.....	1,351	Id.....	48,50	71,71	4,85	21,67	1,77	2,25	6569
	Basses-Alpes.....	1,276	Id.....	49,50	70,02	5,20	21,77	3,01	2,59	6549
Lignite imparfait.	Grèce.....	1,'85	Analogue au charbon de bois....	28,90	61,20	5,00	24,78	9,02	2,03	5643
	Cologne.....	1,100		36,10	63,29	5,90	26,24	5,49	1,83	5743
	Arnach (bois fossile).....	1,167	Id.....	»	56,04	5,70	36,07	2,19	1,38	5003
Lignite passant au bitume.....	Ellebogen.....	1,157	Boursouflé.....	27,40	73,59	7,46	13,19	4,96	5,91	7964
	Cuba.....	1,197	Id.....	39,00	75,85	7,25	12,96	3,94	5,70	8092
Asphalte.....	.....	1,063	Id	9,00	79,18	9,30	8,72	2,80	8,26	9253

TABLEAU DES ANALYSES DE HOUILLE FAITES PAR M. DE MARSILLY.

DÉSIGNATION DES HOUILLES.		HYDROGÈNE.	CARBONE.	OXYGÈNE.	CENDRES.	RÉSIDU DE LA CALCINATION.	DÉDUCT. FAITE DES CENDRES. HYDROGÈNE.	CARBONE.	OXYGÈNE.	RÉSIDU de la calcination.	RAPPORT DU RÉSIDU de la calcination au carbone.	POUVOIR CALORIFIQUE.	OBSERVATIONS.
BASSIN de MONS.	Escouffiaux	5,49	85,10	7,25	2,16	72,90	5,61	86,98	7,41	72,30	83	7,297	Coke bien formé.
	Nord du bois de Boussu	5,53	80,55	9,52	4,40	69,15	5,78	84,26	9,96	67,73	80	7,072	Id.
	Levant du Flenu	5,22	82,91	10,13	1.74	66,76	5,31	84,38	10,31	66,37	78	6,966	Coke fritté.
	Grand-Buisson	5,40	83.40	7,76	3,44	70.10	5.59	86,37	8,04	69,03	79	7,234	Coke bien formé.
	Haut-Flenu	5,42	82.95	10,93	0,70	63,58	5,46	83,53	11,01	63,32	75	6,920	Coke fritté.
	Bellevue	4,48	86,38	6,09	3,05	80,58	4,62	89,10	6,28	79,96	89	7,268	Coke bien formé.
BASSIN du CENTRE.	Mariemont	4.68	87,36	5,68	2,28	81,05	4,79	89,40	5,81	80,60	90	7,338	Coke bien formé, boursouflé.
	Id.	4,31	88,62	4,77	2,30	83,70	4,41	90,70	4,89	83,31	91	7,375	Coke bien formé, non boursouflé.
	Id.	4,14	84,76	5,61	5,49	84,66	4,38	89,68	5,94	83,76	93	7,267	Coke un peu mieux agglutiné.
BASSIN de CHARLEROI.	Tricukaisin	4,68	86,47	5,30	7,55	84,43	4,85	89,65	5,50	83,86	95	7,377	Coke bien formé, boursouflé.
	Beaulet	3,65	90,89	3,98	1,48	91,86	3,70	92,26	4,04	91,74	99	7,358	Coke non formé, en poussière.
	Saas-les-Moulins	4,25	88,69	5,26	1,80	85,57	4,32	90.32	5,36	85,30	94	7,315	Coke à peine formé.
BASSIN de VALENCIENNES.	Bonne part. Veine Toussaint	3,66	90,54	2,70	3,10	93,17	3,78	93,44	2,78	92,95	99	7,493	Le coke n'est pas formé.
	La Cave. Veine Rosière	4,81	82,98	6,51	5,70	75,42	5,11	88,00	6,89	73,93	84	7,278	Coke boursouflé.
	Napoléon. Veine Perier	5,53	84,84	6,83	2,80	67,75	5,69	87,28	7,03	66,77	76	7,347	Coke bien formé.
	Fosse Réussite	5,03	85,90	6,57	2,50	75,91	5,16	88,10	6,74	76,83	87	7,300	Id.
BASSIN du PAS-DE-CALAIS	Bully	3,82	83,34	7,84	3,00	65,09	6,00	85,92	8,08	64,01	74	7,230	Coke boursouflé.
	Nouix	4,98	86,78	5,84	2,40	77,05	5,10	88,91	5,99	76,48	86	7,365	Coke bien formé.
	Courrières	4,18	82,68	4,54	8,60	87,62	4,57	90,46	4,97	86,45	95	7,396	Coke non formé, en poussière.
BASSIN de NEWCASTLE.	Harthley	5,55	78,35	14,60	1,50	61,34	5,63	79,54	14,83	60,95	76	6,781	Coke léger, peu boursouflé.
	Hunwich	5,51	86,80	5,86	1,83	71,34	5,61	88,42	5,97	70,80	81	7,442	Coke bien formé, boursouflé.
	Byers-Green	5,24	85,27	8,49	1,48	72,10	5,32	86,55	8,13	71,68	83	7,186	Coke bien formé.
	Anthracite du pays de Galles	3,08	92,66	2,66	1,60	92,27	3,13	94,17	2,70	92,14	97	7,406	Id.
	Coke. Agrappe Mons	0,33	91,30	2,17	6,20	»	0,35	97,33	2,32	»	»	7,039	

Comme la composition des houilles est très-variable, leur pouvoir calorifique doit l'être beaucoup aussi; cependant, pour les houilles communes et réputées de bonne qualité, il est, terme moyen, à peu près le même que celui du charbon de bois, et, par conséquent, double de celui du bois. Suivant M. Dolfus, dans les ateliers de Mulhouse, la houille de Bauchamp vaporise cinq fois son poids d'eau. Dans les salines, pour évaporer 1 partie d'eau, l'on consomme 0,15 à 0,20 de houille. Watt comptait, dans les calculs de machines à vapeur, sur 1 partie de houille de bonne qualité pour la production de 7 parties 1/2 de vapeur d'eau. Selon Black, dans un appareil bien disposé, la houille de Newcastle, qui est une des meilleures que l'on connaisse, vaporise 8 parties d'eau. Des expériences faites à Paris, avec diverses espèces de houilles, sur de l'eau déjà chauffée à 100°, ont donné 8 parties 1/2 à 10 parties 1/2 de vapeur d'eau pour 1 partie de combustible. Dans les verreries à bouteilles, il faut 2 parties de bois pour remplacer 1 partie de houille. Dans les cristalleries, où l'on n'emploie que des bois très-secs, on compte que 1,66 parties équivalent à 1 partie de houille. Pour fondre 1,000 parties de fonte de fer au four à réverbère, il faut 500 à 600 de houille, et, pour obtenir 1,000 de fonte moulée, il est nécessaire d'employer, à cause des déchets, 800 de combustible. Dans les ateliers métallurgiques, on admet que le pouvoir calorifique de la houille est à celui du bois ::5:1 à volumes égaux, et ::15:8 à poids égaux. Péclet s'est assuré que le pouvoir rayonnant de la houille est supérieur à celui du bois. Ce physicien admet, pour la puissance calorifique de la houille, le nombre 8000; le même nombre pour les anthracites; 6500 pour les lignites; 4000 pour les bois desséchés artificiellement; 7000 pour le charbon de bois; 3000 à 2800 pour les bois qui, dans l'état ordinaire de dessiccation, contiennent 25 à 30 p. 100 d'eau. Il n'a pas été fait d'expériences directes pour déterminer la puissance calorifique du coke; mais il est admis qu'elle varie entre 6800 et 7900.

EXPLOITATION DES COMBUSTIBLES FOSSILES.

L'intérêt qui se rattache à l'exploitation des combustibles fossiles nous engage à reproduire en partie l'excellent article sur l'exploitation et le commerce des houilles, publié par M. Lamé Fleury, ingénieur au Corps impérial des Mines. Il est certaines questions purement commerciales, telles que celles qui concernent la législation réglementaire des combustibles minéraux, les douanes, le transport, etc., qui ne rentrent pas dans le cadre de cet ouvrage, et pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au *Dictionnaire du commerce et de la navigation*, où se trouve l'important et consciencieux travail de M. Lamé Fleury.

IMPORTANCE DE L'INDUSTRIE HOUILLÈRE EN FRANCE.

Les ressources minérales de la France comprennent à peu près de la houille et du fer, et principalement de la houille. S'il est malheureusement impossible d'indiquer la valeur actuellement créée par l'industrie des combustibles minéraux, il est du moins facile, au moyen du dernier *Résumé des travaux statistiques de l'Administration des Mines*, qui s'arrête à l'année 1852, de donner par quelques chiffres une idée de l'importance relative de cette grande industrie. La quotité réelle et actuelle de notre production houillère est d'ailleurs très-désavantageusement représentée par les chiffres officiels les plus récents, comme on peut s'en convaincre en jetant un coup d'œil sur la fin du tableau général que nous donnons plus loin, et dans lequel sont réunis tous les chiffres élémentaires du commerce des combustibles minéraux pendant un demi-siècle.

En 1852, sur 824 concessions de mines de toute nature, il y en avait 448 de mines de charbon, s'étendant sur 45 départements; au 31 juillet 1854, sur 158 demandes de concessions nouvelles ou en extension de concessions anciennes, 49 avaient trait à des gîtes de cette utile matière première. En groupant les chiffres relatifs à toutes les industries minières de la France pour 1852, on peut, du reste, vérifier immédiatement ce qui vient d'être dit de la répartition de nos richesses souterraines.

	EXTRACTION.	VALEUR.	OUVRIERS EMPLOYÉS.	SALAIRES.
	quint. métr.	francs.	nombre.	francs.
Houille	49,039,258	46,751,806	35,381	19,874,688
Minerai de fer	20,806,334	7,717,046	11,614	4,203,455
Sel	4,280,316	7,833,099	15,864	»
Métaux autres que le fer.	228,846	1,398,728	2,103	685,505
Bitume et graphite	646,355	358,227	»	»
TOTAUX	75,000,109	64,058,906	»	»

STATISTIQUE DE LA PRODUCTION HOUILLÈRE.

Généralités. — Nos principales régions carbonifères sont situées dans la partie centrale de la France, et, à l'exception de quelques lambeaux isolés et clair-semés dans le Maine, dans l'Anjou, dans la Vendée, etc., on ne trouve de terrain recélant des combustibles minéraux que loin de la mer. Malgré les découvertes plus ou moins récentes qui ont constaté, au nord et à l'est, la présence sur notre sol des prolongements des riches bassins houillers de la Belgique et des provinces rhénanes, comme le reste de nos frontières de terre est dépourvu de combustible minéral, on peut

dire que la répartition de nos gîtes de cette précieuse substance est très-inégale. Elle est, en outre, fort désavantageuse au point de vue capital des transports, parce que ces gîtes sont, pour la plupart, situés dans des pays accidentés, près de fleuves irrégulièrement navigables, de sorte que les distances considérables que doivent nécessairement parcourir les produits de nos mines, avant d'atteindre les grands centres de consommation, sont excessivement onéreuses. Telles sont les conditions qui, pour tout le littoral de l'Océan, rendent inévitable l'alimentation des usines par l'Angleterre.

Depuis une trentaine d'années, l'administration a ordonné plusieurs études de topographie souterraine des bassins carbonifères, pour l'exécution desquelles un programme a été arrêté par le Conseil général des Mines. Sur une carte de la superficie dressée à l'échelle de $\frac{1}{2500}$, où est figurée la géologie générale de la contrée, doivent notamment être tracés les affleurements, tant des couches de charbon que des autres roches du terrain étudié, qui peuvent être utiles à connaître, ainsi que les accidents géologiques qui ont été constatés. A cette carte topographique doit être annexée une évaluation approximative de la richesse présumée du bassin considéré, c'est-à-dire faite en tenant compte des quantités de combustible précédemment enlevées, des dérangements certains ou probables des couches, des analogies de gisement et de toutes les circonstances qui peuvent fournir des données sur cette matière délicate. On conçoit que, si la portion des gîtes entièrement reconnus est susceptible d'une appropriation à peu près exacte, si la portion des gîtes qui n'ont encore été l'objet que de travaux préparatoires ne se prête alors qu'à des calculs approximatifs, l'évaluation des ressources probables de la portion des gîtes qui n'a point été étudiée, laquelle est souvent la plus considérable, ne peut donner lieu qu'à des indications simplement hypothétiques. En 1837, l'administration a, en outre, demandé aux ingénieurs des mines une description complète et détaillée des gîtes de combustibles minéraux exploités ou non, et il aurait été désirable qu'un travail d'ensemble eût résumé cette masse de documents importants. Enfin, la carte géologique de France, et les cartes géologiques départementales, donnent de précieux renseignements sur le sujet qui nous occupe, à côté des notions purement techniques qui forment le fond de toutes les études de ce genre.

Il existe en France 62 bassins houillers, dont il est utile de donner une nomenclature détaillée, en les rangeant dans l'ordre d'importance que leur assignent les chiffres de l'extraction en 1852. On remarquera que les productions réunies des deux seuls bassins de la Loire et du Nord forment plus de la moitié de notre production totale, et que les 5/6 de nos bassins ne jouent guère qu'un rôle secondaire, bien que quelques-uns soient susceptibles de recevoir un assez grand développement.

TABLEAU DE LA PRODUCTION HOUILLIÈRE.

NOMS DES BASSINS.	NATURE du COMBUSTIBLE	EXTRACTION EN 1852 en quint. métriq.	DÉPARTEMENTS où S'ÉTEND LE BASSIN.	NOMBRE de DÉPARTEMENTS qu'il approvisionne partiellement ou en totalité.
1. Loire	Houille	16,391,834	Loire, Rhône, Isère	50
2. Valenciennes	Id.	10,728,500	Nord	16
3. Creuzot et Blanzy	Id.	4,057,300	Saône-et-Loire	19
4. Alais	Id.	3,851,600	Gard et Ardèche	12
5. Commentry	Id.	2,209,700	Allier	15
6. Aubin	Id.	1,710,300	Aveyron	5
7. Aix	Lignite	1,056,300	Bouches-du-Rhône et Var.	2
8. Épinac	Houille	1,043,700	Saône-et-Loire	10
9. Le Maine	Anthracite.	1,010,100	Mayenne et Sarthe	2
10. Decize	Houille	739,300	Nièvre	10
11. Carmeaux	Id.	621,900	Tarn	9
12. Basse-Loire	Id.	589,700	Loire-Inf. et Maine-et-Loire	6
13. Brassac	Id.	554,700	Puy-de-Dôme et Hte-Loire.	10
14. Ronchamp	Id.	554,100	Haute-Saône	4
15. Le Drac	Anthracite.	537,900	Isère	2
16. Saint-Gervais	Houille	386,500	Hérault	6
17. Hardinghen	Id.	370,700	Pas-de-Calais	2
18. La Tour-du-Pin	Lignite	283,000	Isère	1
19. Vouvant et Chantonnay.	Houille	252,300	Vendée	3
20. Litry	Id.	249,000	Manche, Calvados	2
21. Bert	Id.	184,900	Allier	3
22. La Chapelle-sous-Dun	Id.	179,600	Saône-et-Loire	2
23. Sainte-Foy-l'Argentière.	Id.	171,700	Rhône	1
24. Fins et Noyant	Id.	168,300	Allier	2
25. Saint-Éloy	Id.	132,800	Puy-de-Dôme	3
26. Saint-Pierre-la-Cour	Id.	124,600	Mayenne	2
27. Bagnols	Lignite	122,000	Gard	1
28. Bouxwiller	Id.	93,300	Bas-Rhin	1
29. Roanne	Anthracite.	89,500	Loire	1
30. Rodez	Houille	76,000	Aveyron	2
31. La Caunette	Lignite	74,200	Hérault et Aude	2
32. Gouhenans	Houille	71,600	Haute-Saône	1
33. Orange	Lignite	62,900	Vaucluse	1
34. Royan	Houille	53,000	Hérault	1
35. Briançon	Anthracite.	47,200	Hautes-Alpes	1
36. Gémonval	Houille	43,400	Haute-Saône	1
37. Ahun	Id.	42,700	Creuse	4
38. Milhau	Lignite	41,900	Aveyron	3
39. Manosque	Id.	40,100	Basses-Alpes	2
40. Terrasson	Houille	33,400	Corrèze, Dordogne	2
41. Aubenas	Id.	29,800	Ardèche	1
42. Langeac	Id.	26,200	Haute-Loire	2
43. Bourg-Lastic	Id.	21,200	Puy-de-Dôme	1
44. Meimac	Id.	19,100	Corrèze	3
45. Norroy	Id.	12,500	Vosges	1
46. Durban et Ségure	Id.	10,000	Aude	2
47. Oysans	Anthracite.	9,500	Isère	1
48. Lobsann	Lignite	8,300	Bas-Rhin	1
49. Banc-Rouge	Id.	7,500	Ardèche	1
50. Champagnac	Houille	5,800	Cantal	2
51. Douvres	Lignite	4,600	Ain	1
52. La Cadière	Id.	3,400	Var	1
53. Le Vigan	Houille	2,800	Gard	1
54. Estavar	Lignite	2,000	Pyrénées-Orientales	1
55. Buxière-la-Grue	Houille	1,700	Allier	1
56. Argental	Id.	1,500	Corrèze	1
57. Bourganeuf	Id.	500	Haute-Vienne	2
58. Méthamis	Lignite	300	Vaucluse	1
59. Bourg	Id.	»	Aisne	»
60. Le Grand-Denis	Houille	»	Doubs	»
61. Ferques	Id.	»	Pas-de-Calais	»
62. Fréjus	Anthracite.	»	Var	»
		49,039,300		

ANTHRACITE.

L'anthracite se rencontre dans le Forez, dans les Alpes, dans l'Anjou, dans le Maine surtout, où la présence simultanée du combustible minéral, et d'un calcaire particulier auquel il est géologiquement subordonné, jointe à la nature du sol, a littéralement changé la face du pays.

Bassin du Maine. — Ce bassin anthracifère appelle donc l'attention de l'économiste à un titre spécial : l'industrie minérale et l'industrie agricole, qui n'ont ordinairement aucune relation, se montrent, dans la Sarthe et la Mayenne, assez intimement liées pour que les progrès de l'une puissent donner, avec une rigueur presque mathématique, la mesure des progrès de l'autre. En effet, l'anthracite produite par les mines de ces deux départements est à peu près exclusivement absorbée par les chaufourniers, et les neuf dixièmes de la chaux qu'ils fabriquent sont employés à l'amendement des terres. Ce combustible, d'une nature toute particulière, conviendrait assez mal à d'autres usages : il est pulvérulent, difficile à enflammer et lent à brûler; mais tous ces défauts deviennent des qualités lorsqu'on l'emploie à la fabrication de la chaux. La calcination de la pierre calcaire ne réclame qu'une température modérée et prolongée, que fournit précisément avec économie la combustion lente de l'anthracite; dans une opération continue, la difficulté d'inflammation n'est en aucune manière désavantageuse, surtout en raison de l'alternance des couches de combustible et de pierre à chaux, dont le contact est, en outre, facilité par la nature pulvérulente de l'anthracite. L'unité locale est la fourniture de 200 hectolitres, dont le prix de vente est moyennement de 400 fr., qui correspond ainsi au prix de 2 fr. l'hectolitre de 95 kilogr. à peu près; il était primitivement de 1 fr. 50 c., et a progressivement augmenté par suite du développement des travaux souterrains.

Si l'on consulte la série des chiffres annuels de l'extraction particulière à chacun des départements de la Sarthe et de la Mayenne, on en voit l'allure, rapidement progressive pour tous deux, bien plus nettement accusée dans le second que dans le premier, et la raison de cette différence est fort remarquable. La plus grande partie du sol de la Mayenne appartient aux terrains anciens, dont la culture réclame impérieusement le chaulage, tandis qu'ils ne formaient, dans la Sarthe, qu'une bande étroite, longeant des terrains plus modernes et principalement sablonneux dont la marne est le véritable agent de fertilisation. La fabrication de la chaux sur une grande échelle, pour ainsi dire créée dans le Maine, s'est d'ailleurs bientôt propagée dans la Vendée, où se trouvent des houillères aux produits desquelles elle a offert des débouchés sans cesse croissants; elle s'est même répandue dans le centre de la France.

Les mines d'anthracite du Maine sont de fort grandes et fort coûteuses exploitations, qui occupent ensemble quinze cents ouvriers à peu près,

et dont l'importance actuelle, ainsi que leurs progrès depuis le commencement de la mise en valeur, se déduisent du tableau suivant, où est considérée l'extraction d'une année moyenne de périodes quinquennales.

PÉRIODES.	SARTHE.	MAYENNE.	TOTAUX.	OBSERVATIONS.
1817-19	6,918	4,751	11,669	Est compris, dans les chiffres relatifs au département de la Mayenne, le montant de l'extraction du petit bassin houiller de Saint-Pierre-la-Cour, dont les produits sont affectés aux mêmes usages que l'anthracite.
1820-24	15,822	19,813	35,635	
1825-29	97,808	51,573	149,381	
1830-34	121,867	149,563	271,430	
1835-39	191,593	297,389	488,982	
1840-44	316,636	472,676	789,312	
1845-49	387,302	641,275	1,028,577	
1850-54	262,140	768,450	1,030,590	
1855-57	307,222	1,015,239	1,322,461	

Bassins divers. — Le bassin de l'Anjou nous offre un exemple de la présence, au milieu des terrains de transition, d'un combustible participant à la fois de la houille et de l'anthracite. Ce charbon y est aussi particulièrement employé à la cuisson de la pierre calcaire, et la majeure partie de la chaux a encore une destination agricole. Quant à la production de ce bassin, qui, au moins dans le département de la Loire-Inférieure, est exposé à la concurrence des houilles anglaises, elle ne dépasse pas le chiffre de 900,000 quintaux métriques.

Le bassin anthracifère du Forez, dont l'essor est nécessairement comprimé par le bassin houiller de la Loire, est bien moins important : il ne produit guère annuellement que 75,000 quintaux métriques.

Enfin l'anthracite des Alpes, principalement célèbre par l'anomalie scientifique que constitue la présence, dans une formation secondaire, d'un combustible géologiquement associé, partout ailleurs, à la formation primaire, n'est encore d'aucune valeur au point de vue industriel. La superficie de la région anthracifère des Alpes n'a pas moins de 900,000 hectares, c'est-à-dire la moitié environ de la surface réunie des terrains houillers de la Grande-Bretagne, de la Belgique et de la France, et le triple de la surface de nos seuls bassins ; mais la discontinuité des dépôts de combustibles, donne trop souvent lieu à des mines peu importantes.

La région alpine ne figure finalement que pour un peu plus du quart dans la production française de l'anthracite, c'est-à-dire pour fort peu de chose dans l'extraction indigène des combustibles minéraux. Il convient toutefois de mentionner le bassin du Drac (Isère), dont l'importance relative, en relation directe avec la solution du problème des chemins de fer de cette région, pourrait être représentée par un chiffre d'extraction annuelle de 1 million de quintaux métriques. En 1857, la production du bassin du Drac atteignait presque le chiffre de 600,000 quintaux métriques.

HOUILLE PROPREMENT DITE.

Bassin de la Loire. — Le plus important des bassins houillers de la France est celui de la Loire, où une centaine de couches d'un combustible de qualités diverses et variées, qui est peut-être le meilleur du continent européen, offrent ensemble une cinquantaine de mètres d'épaisseur. On avait primitivement supposé, que la ligne de partage des vallées du Rhône et de la Saône était également la ligne de séparation de deux bassins distincts, empruntant leur nom aux deux grandes cités manufacturières de Saint-Étienne et de Rive-de-Gier. M. Gruner, ingénieur en chef des mines, a montré que les deux groupes houillers ne formaient en définitive qu'un bassin unique, de telle sorte que ce prolongement inattendu des couches de Rive-de-Gier, à la fin desquelles on pouvait se croire arrivé, augmente immédiatement notre fortune houillère de toute la quantité de charbon à extraire en ce point de notre territoire. En 1852, le seul bassin de la Loire avait fourni le tiers de la production française.

Années.	Extraction.	Années.	Extraction.
1814..... q^x m.	2,541,878	1840..... q^x m.	11,048,592
1820.....	4,448,410	1850.....	15,581,247
1830.....	7,449,161	1857.....	21,000,000

Bassin du nord de la France. — Le bassin du Nord, dont la France est redevable à un Belge, Jacques Desandrouin, habile exploitant de houillères dans la province de Charleroy, vient immédiatement après le bassin de la Loire ; mais, s'il n'a fourni que le cinquième de la production française en 1852, il convient de dire que son extraction a doublé depuis cette époque. Desandrouin est, en outre, le fondateur de ce superbe établissement d'Anzin, qui occupe aujourd'hui 8,500 ouvriers, recevant ensemble un salaire annuel de 4 millions de fr. Constitué en 1757, presque immédiatement prospère, saccagé avec tout le pays par les Autrichiens en 1792 (époque à laquelle 4,000 ouvriers extrayaient déjà 3,750,000 quintaux métriques par année), exploité un moment par l'État, reconstitué bientôt sur les bases puissantes qui l'ont amené au degré de prospérité dont il jouit de nos jours, le centre houiller d'Anzin produit maintenant 12 millions de quintaux métriques, c'est-à-dire le sixième environ de l'extraction totale de la France. Il s'écoula un assez long laps de temps avant que le prolongement en France du bassin houiller de la Belgique fût reconnu jusqu'à Douai, pour être plus tard constaté également vers Arras, en laissant cette ville en dehors et en passant non loin d'elle, puis enfin, après quelques tâtonnements, dans la direction de Boulogne. Ce n'est guère qu'en 1830 que le mouvement d'exploration, qui n'avait jamais entièrement cessé, a pris des proportions qui ont toujours été en croissant.

Années.	Extraction.	Années.	Extraction.
1810..... q^x m.	2,318,382	1840..... q^x m.	7,762,965
1820.....	3,230,125	1850.....	10,016,774
1830.....	4,944,776	1857.....	19,000,000

Bassin de la Moselle. — On a eu l'idée de chercher si le bassin houiller se prolongeait dans les provinces de l'Est. Dès 1816, des sondages pratiqués aux environs de Forbach avaient résolu d'une façon péremptoire la question même du prolongement, mais ils n'avaient donné que ce résultat, fort important d'ailleurs. Ce ne fut, après des alternatives de succès et d'insuccès, après des dépenses considérables auxquelles le département de la Moselle avait voulu contribuer, qu'au bout de plus de trente ans que le prolongement en France du bassin de Sarrebruck a été atteint réellement. Maintenant le terrain houiller est reconnu sur une assez grande étendue : il paraît contenir plusieurs couches d'un combustible de bonne qualité, d'allure suffisamment régulière et d'une puissance totale de 10 mètres environ ; mais il ne peut être question encore de chiffrer ce nouveau centre houiller.

Bassin du Gard. — Comme dans toutes les régions où le combustible minéral affleure à la surface du sol, il a été connu de temps immémorial dans le département du Gard, mais n'a été que tardivement utilisé. Les plus anciennes concessions datent de la fin du dix-huitième siècle et du commencement du dix-neuvième. Ainsi que la plupart de nos bassins principaux, celui du Gard ne s'est développé qu'au fur et à mesure de la création des voies de transport et de la construction d'établissements métallurgiques. On peut dire que jusqu'en 1825 il était sans importance, la houille n'ayant d'autre débouché qu'une petite consommation locale, basée avant tout sur le chauffage des magnaneries, puis sur la fabrication de la chaux et de la verrerie ; mais à partir de cette époque, l'avenir du bassin commence à se dessiner. Tous les chemins de fer qui sillonnent aujourd'hui les départements du littoral de la Méditerranée ont été successivement construits, étendant toujours le marché des houillères du Gard et repoussant les charbons anglais, qui n'arrivent plus que pour quelques usages spéciaux. Le moment n'est pas loin où ces charbons, qui ne trouvent guère, sur les côtes étrangères de la Méditerranée, que ceux (en petite proportion) des Asturies, y rencontreront les produits des mines du Gard, par suite de la concurrence locale que se font les diverses exploitations. Ce bassin est appelé, d'ailleurs, à un bel avenir en raison de sa proximité (200 kilom. environ) de Marseille et de Toulon, points si importants tous deux sous le rapport de la navigation maritime. En vingt ans l'extraction a plus que décuplé ; elle est maintenant de 7,430,000 q. m. et elle ne tardera pas à être de 10 millions.

Années.	Extraction.	Années.	Extraction.
1810..... q^x m.	198,400	1840..... q^x m.	1,877,190
1820.....	278,952	1850.....	2,834,782
1830.....	439,775	1857.....	6,506,359

Recherches. — Ce n'est pas seulement dans le Nord et dans l'Est que notre industrie charbonnière prospère ; d'autres régions de notre territoire voient également se poursuivre plus d'une exploration heureuse, notam-

ment dans le Centre, où la Compagnie du Creuzot vient de s'assurer, après de longs et dispendieux travaux de reconnaissance, de l'existence d'une couche d'une épaisseur de plusieurs mètres sur une très-grande étendue ; elle va donc donner une nouvelle vie à des exploitations qui commençaient à péricliter. Cette compagnie se trouve ainsi récompensée de la persévérance et de la hardiesse avec lesquelles elle a entrepris, suivant les conseils d'un habile géologue lyonnais, dans la partie centrale du bassin de Saône-et-Loire, des sondages à grand diamètre dont le plus profond n'a guère moins d'un kilomètre. D'autres explorateurs ont entrepris des travaux pour reconnaître si le bassin ne rejoindrait pas souterrainement celui de Bert. Partout des recherches de combustible minéral s'opèrent en France ; les demandes en concession de houillères affluent en nombre considérable à l'Administration des Mines.

LIGNITE.

Le lignite appartient soit à la formation secondaire, soit et le plus ordinairement à la formation tertiaire, où il se trouve notamment disséminé dans l'argile plastique. La présence accidentelle de ce combustible spécial est même la principale cause de ces recherches de houille qui ont été tentées, à plusieurs reprises, dans le grand bassin secondaire de Paris et dont il faut dire un mot.

Recherches de houille aux environs de Paris. — Depuis un siècle à peu près, on a annoncé de temps à autre qu'une mine de charbon venait d'être découverte aux environs de Paris. Tantôt c'est à Nanterre ou à Chatou qu'on a fait des explorations, comme en 1786 ; tantôt c'est à Saint-Martin-la-Garenne, dans l'arrondissement de Mantes (Seine-et-Oise), où, durant la seconde moitié du dix-huitième siècle, on s'est mis, à quatre reprises différentes, à faire des fouilles sur un point que la tradition avait jadis, sans plus de fondement, gratifié d'une mine d'argent. Il importe de donner une solution nette de la question, afin qu'elle ne se représente plus : oui, le bassin de Paris peut recéler un groupe de bassins houillers dont la position souterraine serait analogue à celle du bassin situé au centre de la France, mais il est impossible de hasarder aucune conjecture à cet égard, et les explorations y ont un caractère particulièrement difficultueux et aléatoire. En admettant qu'un forage pût être heureusement conduit à travers les formations nécessairement superposées au terrain houiller, s'il existe, et dont deux (la craie, d'une épaisseur de plusieurs centaines de mètres, et le calcaire jurassique) ne manquent point à coup sûr, il se pourrait que ce forage, d'une profondeur de 1 kilomètre au moins, tombât sur une lacune, rendue très-probable par la discontinuité de la formation carbonifère.

Bassin des Bouches-du-Rhône. — L'explorateur du bassin parisien était trompé par l'extrême ressemblance qui existe, dans certains cas, entre le

lignite et la houille. Il en est particulièrement ainsi pour les lignites de la Provence, qui forment le plus remarquable des îlots de ce combustible connus en France. Sans aucune importance commerciale, et n'ayant, à un degré encore moindre que l'anthracite, qu'une valeur purement locale, qui pourra cependant croître avec les progrès de l'industrie, le lignite n'existe, pour ainsi dire, qu'à l'état d'accident géologique. Les dépôts n'ont aucune continuité et leur épaisseur est infime.

Marseille est le débouché naturel et indéfini des lignites de la Provence, où un millier de mineurs extraient aujourd'hui, d'une dizaine d'exploitations en activité, 1,200,000 quintaux métriques de ce combustible, qui est très-peu inférieur à la houille, et qu'on recherche pour le chauffage des chaudières à vapeur. On fait remonter vers la moitié du siècle dernier les premiers essais d'emploi du lignite dans les savonneries de Marseille.

Années.	Extraction.	Années.	Extraction.
1814..... q^x m.	154,437	1840..... q^x m.	571,182
1820.....	265,931	1850.....	1,060,745
1830.....	436,714	1857.....	1,200,000

La production totale de la France en lignite était, en 1852, de 1,991,680 quintaux métriques seulement.

Au résumé, en dehors du terrain houiller proprement dit, il peut exister des gîtes intéressants de combustibles minéraux; mais ils n'ont en France, en raison de leur qualité et de leur rareté (puisque l'anthracite et le lignite réunis ne donnaient, en 1852, qu'un chiffre total d'extraction de 4 millions de quintaux métriques pour 45 millions de houille proprement dite), qu'une valeur essentiellement locale. Nous verrons qu'il n'en est point partout ainsi, notamment pour l'anthracite, qui a dans certaines contrées une importance capitale, par exemple : en Angleterre (pays de Galles) et aux États-Unis d'Amérique (Pensylvanie). On peut admettre que la production totale d'anthracite et de lignite en France, pour 1857, est de 6,500,000 quintaux métriques environ.

Algérie. — Le lignite est malheureusement le seul combustible dont il soit possible d'espérer la présence dans le nord de l'Algérie, où aucun lambeau de terrain houiller n'a encore été constaté, ce qui ne veut pas dire, comme on vient de le voir à l'instant, qu'il n'existe pas; mais ce qui signifie que sa découverte ne peut être, suivant l'expression de M. Fournel, que l'œuvre d'un coup de sonde heureux. Tout imparfait qu'il est généralement, le lignite rendrait de grands services dans un pays qui manque de bois sur une grande étendue et est obligé de tirer de l'Angleterre la houille dont il a besoin.

Remarqué pour la première fois, en 1841, au Smendou, dans la province de Constantine, à 23 kilomètres environ du chef-lieu, annoncé l'année suivante, essayé dès 1843, ce combustible forme une couche de 0^m,80 sur la rive droite d'un petit ravin qui descend au Smendou : il a l'apparence d'un lignite terreux. Le terrain qui le recèle est analogue au

terrain à lignite de la Provence, et il est permis d'espérer une amélioration du gîte en profondeur. Toutefois, un puits de recherches, creusé au commencement de 1847, n'a pas donné de bons résultats sous ce rapport.

Dans la vallée de l'Isser, à 23 kilomètres E. de Tlemcen, se trouve un bassin carbonifère géologiquement remarquable par son étendue et sa régularité, mais, pour le moment du moins, industriellement nul, par suite de la faible épaisseur (0m,30) des couches de lignite et de la mauvaise qualité de ce combustible. Très-sulfureux, et renfermant une grande proportion de cendres, impropre au travail de la forge et au chauffage des appareils à vapeur, à peine convenable pour les usages domestiques ou la cuisson des matériaux de construction, il ne peut être exploité avec avantage dans une région où le bois est abondant et la main-d'œuvre chère ; l'État fait faire, du reste, quelques travaux de recherches en profondeur dans ce bassin. A 1 kilomètre S.-O. de la même ville, dans la plaine de Terni, on a également trouvé un affleurement de lignite en 1851, mais il paraît sans aucune importance. La province d'Oran offre enfin, au pied du revers N.-O. de la montagne des Lions, à 13 kilomètres N.-E. du chef-lieu, sur la côte même, un gîte d'une houille anthraciteuse et terreuse, de qualité médiocre, qui ne pourrait guère être utilisée que dans les conditions indiquées pour le lignite de l'Isser. L'exploitation des amas lenticulaires dont se compose ce gîte pourrait en outre être fort dispendieuse, attendu qu'elle se ferait à un niveau inférieur à celui de la mer, dont les infiltrations seraient de nature à créer de graves embarras.

Dans la province d'Alger, on trouve aussi d'assez nombreux indices de lignite, mais ils sont généralement insignifiants. Il n'est pas permis d'augurer favorablement de ces veinules ou de ces nodules, isolés et accidentels, qui se montrent au jour aux environs de Dellis, d'Aumale, sur la rive droite de l'Oued-Lakaal, du camp de Kerbak. Seules, les traces reconnues près du village de Fondouck, il y a déjà plusieurs années, et sur lesquelles avaient été exécutés des travaux d'exploration malheureusement interrompus par l'affluence des eaux, pourraient donner des espérances. A 12 kilomètres N. d'Orléansville, près de la limite du cercle de Ténès, le gîte du lignite de Bled-Boufrour se présente avec une puissance de 2m,50 à 3 mètres ; mais M. Ludovic Ville, qui a fait de nombreuses analyses chimiques de ce combustible, particulièrement impur, lui trouve un pouvoir calorifique (1,483 en moyenne) trop faible pour être employé à un chauffage quelconque, et une composition telle qu'il ne peut servir ni à la fabrication de l'alun ni à celle de l'huile de gaz. Dans le cas où sa qualité s'améliorerait avec la profondeur, il serait fort utile à Orléansville, où le bois est rare. Aux environs de Ténès, dans les gorges de l'Oued-Allelah, des recherches, commencées en 1845 et reprises à diverses époques, n'ont point fait trouver un gîte exploitable dont quelques indices faisaient espérer l'existence.

IMPORTATION.

Un simple coup d'œil jeté sur la carte de l'Administration des Mines montre l'étendue des régions desservies en partie par les houilles de provenance étrangère.

Prusse rhénane. — On y voit les produits du bassin de Sarrebruck pénétrer dans sept départements, en tête desquels sont ceux de la Moselle, de la Meurthe, du Bas-Rhin et des Vosges, et ne pas dépasser une ligne qui relierait les villes de Colmar, Épinal, Chaumont, Saint-Dizier, Bar-le-Duc et Verdun.

Belgique. — On reconnaît de même le domaine attribué aux houillères de la Belgique, comprenant seize départements, et que délimite une ligne passant par Rouen, Paris, Troyes et Châlons-sur-Marne. Ces houillères fournissent au département du Nord les deux tiers de son approvisionnement, le troisième tiers étant nécessairement produit par les exploitations locales.

Angleterre. — Les charbons anglais entrent pour un quart dans l'approvisionnement du Pas-de-Calais, pour un tiers dans celui de la ville de Rouen. Tandis que les importations de la Prusse rhénane et de la Belgique ont lieu naturellement sur les points voisins des frontières, jusqu'à ce qu'elles soient combattues avec avantage par les produits des mines françaises, les importations anglaises n'embrassent pas moins de trente-huit de nos départements ; elles viennent à Montpellier, Marseille, Draguignan, Ajaccio, en contournant la péninsule et arrivant comme lest dans la Méditerranée ; elles pénètrent jusqu'à Toulouse, Agen, Limoges, Poitiers, Tours, le Mans, Alençon, Rouen, Amiens, Arras et Lille, où elles luttent avec les produits belges. Par leurs progrès incessants, par leur tendance à s'introduire de plus en plus dans l'intérieur en suivant les voies navigables qui débouchent dans l'Océan, elles intéressent un nombre considérable d'exploitants.

MARCHÉS D'APPROVISIONNEMENT.

Le comité des houillères françaises divise la France en quatre régions, sous le rapport des approvisionnements en combustibles minéraux ;

Le littoral, qui est un marché exclusivement anglais, attendu que les gîtes carbonifères y font défaut et que la houille française reviendrait à un prix beaucoup trop élevé, en raison des frais de transport dont elle serait grevée ;

Le nord de la France, approvisionné par la Belgique et les mines locales ;

L'Est, exclusivement alimenté par la Prusse rhénane ;

Le Centre et le Midi, qui tirent les charbons des bassins de la Loire, du Gard, de Saône-et-Loire, de l'Aveyron, du Puy-de-Dôme, etc.

Les houilles du bassin de la Loire, qui approvisionnaient, en 1850, une

cinquantaine de départements, y rencontraient dans seize les houilles anglaises, dans huit les houilles belges, et dans cinq les houilles prussiennes. Celles du Nord, qui pénétraient dans seize départements, s'y trouvaient en concurrence avec les houilles belges dans douze, avec les houilles anglaises dans neuf, et avec les houilles prussiennes dans deux. Viennent ensuite les bassins de Saône-et-Loire, de Commentry, du Gard, de Decize, Brassac et Épinal, qui envoient leurs produits dans dix-neuf, quinze, douze et dix départements, etc. Inversement, plusieurs de nos départements reçoivent des houilles françaises de diverses provenances. Tels sont ceux de Seine-et-Marne, de l'Allier, de la Mayenne et de l'Hérault, où arrivent les produits de huit bassins indigènes ou étrangers; celui de Maine-et-Loire, où sept de ces bassins sont en concurrence; ceux de l'Aude, du Cher, de la Corrèze, de la Nièvre, de Seine-et-Oise, où les bassins rivaux sont au nombre de six, etc. Il n'est que juste de constater que, contrairement à un préjugé ancien, suivant lequel certaines qualités spéciales de combustibles ne se trouvaient qu'à l'étranger, nos mines peuvent fournir en général toutes les sortes de houilles grasses et maigres.

Le département qui reçoit le plus de charbons d'origines différentes est probablement le département de la Seine; mais, à proprement parler, il n'y entre guère, surtout maintenant, que de la houille belge et de la houille du nord de la France, dont voici les proportions à dix ans d'intervalle :

	1847	1857
Belgique	55	84
Nord de la France	30	14
Autres provenances	15	2
TOTAUX	100	100

On voit quel est le progrès des importations belges. En 1847, il n'entrait pas de houilles anglaises dans le département de la Seine; maintenant elles figurent avec les houilles de la Loire pour les trois quarts de la quantité fournie par les bassins autres que ceux de la Belgique et du nord de la France. En nombres ronds, l'approvisionnement du département de la Seine en houille se répartirait de la manière suivante, au point de vue de la provenance :

Belgique	10,000,000 q^x m.
Nord de la France	1,800,000 —
Prusse	250,000 —
Loire	200,000 —
Angleterre	180,000 —
Bassins indigènes divers (Blanzy, Brassac, Commentry, Decize, etc.)	70,000 —
TOTAL	12,500,000 q^x m.

Les houilles anglaises alimentent en grande partie la basse Seine jusqu'à Rouen et la région nord-ouest du littoral; elles viennent principale-

ment du bassin de Newcastle, mais aussi de celui de Cardiff, dans le sud du pays de Galles, et arrivent par les ports de Boulogne, de Dieppe, du Havre. La réduction douanière de 1853 a été le signal d'une lutte ardente, sur le marché de Rouen (c'est ce qui nous fait lui donner une place spéciale), entre ces houilles et celles de Belgique ou du nord de la France, qui descendent la haute Seine, lutte nettement accusée par le relevé suivant :

	HAUTE SEINE. quint. métr.	BASSE SEINE. quint. métr.	TOTAUX. quint. métr.
1853.....	1,022,170	305,550	1,327,720
1854.....	916,950	377,510	1,294,460
1855.....	749,690	648,850	1,604,940
1856.....	737,410	754,740	1,704,330 (1).

EXPORTATION.

Il convient de dire un mot de notre exportation houillère à l'étranger, quelque insignifiante qu'elle soit, avant d'arriver aux détails de la consommation, très-supérieure, on le pressent, à notre production. Sa valeur maximum ne dépasse guère 1,000,000 quintaux métriques, et si l'on met à part les quantités de houilles exportées en Algérie et en Belgique (par suite d'un petit mouvement de frontières), ainsi que les réexportations de charbons anglais, on voit qu'il n'y a d'exportation réelle que pour la Suisse, la Sardaigne et quelques autres pays limitrophes. Nous ne nous arrêterons donc pas sur ce sujet, que les deux tableaux suivants, relatifs à l'année 1852, résument aussi complétement qu'il est possible de le désirer :

BASSINS.	QUANTITÉS EXPORTÉES.		PAYS DE DESTINATION.
Loire.....	207,300	q. m.	Suisse, Sardaigne, Algérie, etc.
Valenciennes.....	79,200	—	Belgique, etc.
Aix.....	50,100	—	Sardaigne, Espagne, Toscane, etc.
Alais.....	6,000	—	Deux-Siciles.
Saint-Gervais.....	1,900	—	Espagne.
	344,500 q. m.		

PAYS DE DESTINATION.	QUANTITÉS EXPORTÉES.	
Suisse.....	q. m.	140,600
Sardaigne.....		93,700
Belgique.....		76,000
Algérie.....		61,800
Espagne.....		14,500
Colonies françaises.....		8,900
Toscane.....		900
Pays divers.....		17,200
TOTAL.....		413,600

(1) Les deux derniers totaux comprennent, outre le trafic de la navigation, celui du chemin de fer, qui se compose de houilles anglaises.

CONSOMMATION.

On connaît maintenant les trois termes du commerce des combustibles minéraux : la production indigène, l'importation étrangère, l'exportation à l'étranger ; il suffit donc de les grouper convenablement pour obtenir la valeur annuelle de la consommation.

Nous avons déjà dit que maintenant tous les départements employaient des combustibles minéraux, en plus ou moins grande quantité, et indiqué quels étaient les plus grands et les plus petits consommateurs; ces renseignements succincts seraient insuffisants et nous croyons devoir donner, comme cela a été fait pour la production, une nomenclature, détaillée et dans l'ordre d'importance afférant à l'année 1852, des départements consommateurs.

Le tableau suivant indique la consommation de la houille dans toute la France, sans toutefois mentionner nominativement les bassins expéditeurs, indigènes ou étrangers.

L'accroissement incessant du nombre des appareils à vapeur et des usines où on emploie des combustibles minéraux, la vulgarisation progressive de leur usage dans les foyers domestiques, sont des causes suffisantes pour développer d'une manière remarquable la consommation houillère du département de la Seine. Voici les chiffres annuels de la période décennale la plus significative :

1847.....	q. m.	4,996,500	1852.....	q. m.	6,628,300
1848.....		3,440,100	1853.....		8,726,500
1849.....		5,136,800	1854.....		12,000,000
1850.....		6,539,600	1855.....		12,456,500
1851.....		6,468,700	1856.....		12,309,880

L'année 1857 se détaille d'ailleurs comme suit, en nombres ronds :

Industrie manufacturière.....	q. m.	7,500,000
Voies de transport.....		1,500,000
Foyers domestiques.....		3,500,000
Consommation totale.....	q. m.	12,500,000
Valeur approximative.....	fr.	50,000,000

Emplois principaux de la houille. — D'après le classement rationnel adopté par l'Administration des Mines dans ses travaux statistiques, l'emploi du combustible minéral dans toute la France se répartissait ainsi entre les groupes principaux de consommateurs, pour 1852, dernière année dont le chiffre soit authentique.

Industrie en général.....	q. m.	53,538,300	67,27
Chauffage domestique.....		16,021,000	20,13
Industrie des transports de tout genre.		6,648,200	8,35
Exploitations minérales.....		3,377,700	4,25
TOTAUX.....		79,585,200	100,00

DÉPARTEMENTS.	CONSOMMATION DE HOUILLE		
	FRANÇAISE.	ÉTRANGÈRE.	TOTALE.
Nord	5,557,100	9,422,200	14,979,300
Loire	7,027,000	»	7,027,000
Seine	1,258,700	5,369,600	6,628,300
Rhône	4,652,900	»	4,652,900
Pas-de-Calais	1,710,700	2,008,200	3,718,900
Saône-et-Loire	3,464,800	»	3,464,800
Seine-Inférieure	23,100	2,852,400	2,875,500
Gard	2,550,000	»	2,550,000
Moselle	»	2,133,700	2,133,700
Isère	2,055,400	»	2,055,400
Allier	1,970,900	»	1,970,900
Bouches-du-Rhône	1,662,600	282,800	1,945,400
Aisne	1,161,300	784,000	1,945,300
Aveyron	1,735,300	»	1,735,300
Oise	603,100	810,800	1,413,900
Haut-Rhin	1,027,600	132,500	1,160,100
Somme	405,000	739,700	1,144,700
Ardèche	946,000	»	946,000
Mayenne	913,000	18,000	931,000
Ardennes	»	846,900	846,900
Nièvre	767,500	»	767,500
Gironde	»	729,200	729,200
Calvados	278,900	446,600	725,500
Hérault	680,600	22,300	702,900
Côte-d'Or	670,600	»	670,600
Loire-Inférieure	162,600	490,900	653,500
Maine-et-Loire	522,000	35,800	557,800
Seine-et-Oise	301,300	218,300	519,600
Meurthe	»	494,000	494,000
Haute-Marne	281,200	195,900	477,100
Vaucluse	475,400	»	475,400
Puy-de-Dôme	442,700	»	442,700
Cher	442,200	»	442,200
Marne	»	397,000	397,000
Var	343,800	47,800	391,600
Bas-Rhin	201,400	189,800	391,200
Tarn	381,000	»	381,000
Eure	90,400	278,500	368,900
Indre-et-Loire	117,200	240,200	357,400
Seine-et-Marne	242,900	102,600	345,500
Sarthe	277,500	45,000	322,500
Meuse	113,900	177,300	291,200
Haute-Saône	272,800	»	272,800
Drôme	270,000	»	270,000
Manche	62,100	184,000	246,100
A reporter.....	46,122,500	29,699,000	75,821,500

DÉPARTEMENTS.	CONSOMMATION DE HOUILLE		
	FRANÇAISE.	ÉTRANGÈRE.	TOTALE.
Report.....	46,122,500	29,699,000	75,821,500
Loiret	244,500	»	244,500
Ain	214,000	»	214,000
Doubs	194,000	»	194,000
Finistère	»	194,000	194,000
Haute-Garonne	159,400	24,000	183,400
Orne	36,400	144,000	180,400
Aube	88,600	78,300	166,900
Charente-Inférieure	24,600	141,200	165,800
Jura	162,000	»	162,000
Haute-Loire	160,100	»	160,100
Yonne	156,300	»	156,300
Vendée	118,100	18,000	136,100
Ille-et-Vilaine	13,000	122,200	135,200
Hautes-Alpes	113,900	»	113,900
Charente	»	112,500	112,500
Aude	102,100	»	102,100
Dordogne	29,900	70,900	100,800
Ariége	94,200	»	94,200
Deux-Sèvres	86,600	2,500	89,100
Morbihan	»	73,700	73,700
Loir-et-Cher	65,100	»	65,100
Tarn-et-Garonne	62,700	»	62,700
Eure-et-Loir	50,200	11,500	61,700
Lot-et-Garonne	37,400	18,600	56,000
Vienne	34,900	14,700	49,600
Vosges	25,600	22,900	48,500
Corse	»	47,800	47,800
Basses-Alpes	45,800	»	45,800
Cantal	45,400	»	45,400
Lozère	45,200	»	45,200
Côtes-du-Nord	»	44,900	44,900
Pyrénées-Orientales	28,700	8,000	36,700
Lot	35,600	»	35,600
Haute-Vienne	23,200	10,400	33,600
Indre	30,700	»	30,700
Basses-Pyrénées	»	23,500	23,500
Corrèze	19,600	1,500	21,100
Creuse	19,600	»	19,600
Landes	»	6,400	6,400
Hautes-Pyrénées	4,200	»	4,200
Gers	»	»	»
TOTAUX.....	48,694,700	30,890,500	79,585,200
Algérie	2,600	59,200	61,800

En comparant ces chiffres spéciaux à ceux des années précédentes, on reconnaît que l'augmentation de la consommation française dépend, à peu près exclusivement, des progrès de l'industrie manufacturière et du mouvement des transports par chemins de fer et par bateaux à vapeur des cours d'eau intérieurs ou de la mer. L'industrie minérale et le chauffage domestique ont une influence négligeable vis-à-vis de celle des deux autres grandes catégories d'emploi. Le remarquable développement de nos chemins de fer, qui consommeront 15,000,000 quintaux métriques au moins de houille, soit crue, soit carbonisée, lorsque le réseau sera achevé, explique la part considérable qui leur revient dans l'accroissement de la consommation. En 1852, quinze départements offraient à la fois les quatre catégories d'emploi des combustibles minéraux; quant aux départements, en très-grand nombre suivant le tableau indiqué précédemment, qui consomment de faibles quantités de houille, ils doivent cet état de choses à l'absence d'industrie, à l'abondance du bois et au défaut de voies de transport.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL DU COMMERCE DES COMBUSTIBLES MINÉRAUX EN FRANCE DEPUIS LA FIN DU SIÈCLE DERNIER.

Production. — De tout temps, l'Administration a recueilli une multitude de documents intéressants sur la question des combustibles fossiles. Les arrêts du conseil de 1744 et de 1783, dont une disposition était presque textuellement reproduite dans la loi de 1791, prescrivaient notamment aux concessionnaires de faire connaître régulièrement les quantités de charbons extraites, les lieux où s'en faisait principalement la consommation et les prix de ces charbons. En 1794, l'agence des mines de la République demandait des états décadaires des produits des houillères françaises. On ignore cependant quelle pouvait être notre extraction à cette époque, attendu qu'on connaît à peine quelques chiffres relatifs aux dernières années du dix-huitième siècle ou aux premières du dix-neuvième; mais elle se devine d'après le premier tableau de la page 90 où sont rassemblés, pour quatre années isolément connues, les chiffres propres à faire apprécier les débuts du commerce français des combustibles minéraux.

En 1836, le *Résumé des travaux statistiques de l'Administration des Mines* a donné un tableau de l'extraction des combustibles minéraux à partir de 1814, et chacun des volumes de la publication officielle permet d'en apprécier les progrès incessants. Cette publication fait malheureusement défaut pour la période la plus récente, puisque le dernier *Résumé* s'arrête à 1852; mais on peut essayer de combler cette regrettable lacune au moyen d'une remarque faite par Adolphe Brongniart, au sujet de la loi de progression de la production indigène des combustibles minéraux. Cette loi, qui certainement donne aujourd'hui des résultats trop faibles, se formule ainsi : La production française double tous les treize

ans. Il doit donc être entendu que les six derniers nombres des deuxième et dernière colonnes du tableau général qui suit, ne sont pas définitifs.

Houilles étrangères. On a vu que l'administration des mines se tenait aussi périodiquement au courant du mouvement des combustibles minéraux envoyés en France par l'étranger. Cette étude de détail a pour contrôle naturel le travail d'ensemble annuellement publié par l'Administration des Douanes, qu'il suffit de consulter pour remplir les colonnes, moins la deuxième et la dernière, du tableau général.

En 1787, l'importation anglaise constituait les trois quarts de l'importation totale, et près d'un tiers de la consommation française; elle diminua bientôt jusqu'à devenir nulle, pendant toute la période du blocus continental. On verra plus loin, ce qui complète l'historique des relations de la France et de la Grande-Bretagne, dans le commerce des combustibles minéraux, par les périodes plus récentes.

La marche des importations belge et prussienne, comparée surtout à celle de l'importation anglaise, doit attirer l'attention.

Quant à l'exportation, elle a nécessairement toujours été excessivement faible.

MARINE A VAPEUR.

Par suite d'un privilége, notre marine à vapeur est alimentée presque exclusivement de houille par l'Angleterre, et il importe de rappeler que cette houille n'est point comptée dans le tableau général. Il faut donc, pour avoir la valeur totale de l'importation anglaise, ajouter aux nombres qui sont portés dans la colonne correspondante un nombre dont la valeur, durant la dernière période décennale, a été la suivante :

1849.....	q. m. 776,087	1854.....	q. m. 1,138,478
1850.....	728,332	1855.....	1,239,943
1851.....	789,256	1856.....	1,629,890
1852.....	867,494	1857.....	1,721,265
1853.....	996,956	1858.....	1,649,891

COKE.

Dans le même tableau général figure partout le coke, converti en houille d'après la base qui a été indiquée. Il ne serait pas possible d'en faire le départ dans la production et la consommation; mais les documents de l'Administration des Douanes permettent de dire exactement quelles sont l'importation et l'exportation annuelles de coke en France. Nous nous bornerons à considérer, pour chaque cas, la période décennale la plus récente.

TABLEAUX DE LA PRODUCTION

DE L'IMPORTATION, DE L'EXPORTATION ET DE LA CONSOMMATION DE LA HOUILLE EN FRANCE DEPUIS 1787 JUSQU'EN 1858.

ANNÉES.	PRODUCTION.	IMPORTATION.				EXPORTATION	CONSOMMATION
		BELGIQUE.	PRUSSE.	ANGLETERRE.	TOTALE.		
1787	2,150,000	500,000	100,000	1,573,784	2,173,784	287,865	4,035,919
1788	2,250,000	518,188	120,000	1,847,736	2,485,924	320,000	4,415,924
1789	2,400,000	500,000.	100,000	1,800,000	2,400,000	300,000	4,500,000
1802	8.440,000	880,000	180,000	100,000	1,160,000	250,000	9,351,800

ANNÉES.	PRODUCTION.	IMPORTATION.					EXPORTATION	CONSOMMATION.
		BELGIQUE.	PRUSSE.	ANGLETERRE.	DIVERS.	TOTALE.		
1811	7,736,941	950,000	250,000	»	»	1,200,000	300,000	8,636,941
1812	8,355,231	980,000	260,000	»	»	1,240,000	300,000	9,295,231
1813	7,717,791	900,000	270,000	»	»	1,170,000	300,000	8,587.791
1814	7.883,716	1,259,534	280,000	113,923	»	1,653,457	211,182	9,325,991
1815	8,815,872	1,984.624	235,000	224,324	»	2.493.948	187.878	11,121,942
1816	9,416,389	2,720.147	295,090	190 000	»	3,206,244	303,044	12.319,589
1817	10,033,803	1,927,420	303,341	157,754	»	2,388,515	303,223	12,219,095
1818	8,979,043	2,080,226	495,133	238.093	5,065	2.818.517	335,940	11,461,620
1819	9,640,699	1,709,451	423,591	239.942	3,710	2,376,664	279.186	11,738,177
1820	10,936,578	2,272.222	278,143	251,194	7,738	2,809,197	264,555	13,481,220
1821	11,347,144	2,518,015	425,839	265,153	1,633	3,210.640	739,354	13.818,397
1822	11,935,787	2,677,777	391,797	311,056	63	3,380,693	63.862	15,252,618
1823	11,952.679	2,648,733	387,047	232,321	1,155	3,269,264	43,312	15.173.625
1824	13.256,993	3,944,313	422,385	254,529	564	4,621,791	63,691	17,815.093
1825	14.913,815	4,392,482	423,937	266,844	2.924	5,086,187	56,149	19,943,853
1826	14,440,007	4,106,110	574,548	369,425	1,720	5,051,801	39,182	20.422,626
1827	16,910,767	4,232,247	708,258	477,807	1,843	5,420,155	49,500	22,281.424
1828	17,740,732	4,708,697	772,234	358.361	1,191	5 840.483	53,008	23,528,207
1829	17,415,707	4,359,475	756,124	428,439	213	5,544.251	61,188	22,898,770
1830	18,626,653	5,108,065	753,419	511,289	139	6,372,912	60.117	24.939,448
1831	17,603,857	4,435,491	689,249	359.115	237	5,448,943	70,682	22,982.118
1832	19,628,551	4,894,803	526,193	375,301	1,601	5,797.898	224,853	25,201,596
1833	20,576,314	5,801,718	791,856	426.407	3,509	7,023,490	233,179	27,366.625
1834	24,693,400	6.201,762	780,399	489,438	240	7,471.839	226,180	32,144,059
1835	25,064,166	6,151,579	897,830	981.395	212	7,931,514	212,998	32,782,182
1836	28,419,466	7,158,715	1,138,367	1,695,093	1,842	9,994,517	264.425	38,149,558
1837	29,807.351	7,884,136	1,326,735	2.226,057	3,122	11.440.050	335.534	40,911,867
1838	31,132,525	7,964,578	1,251,378	3,046,841	7.500	12.270,300	353,955	43,048,870
1839	29,948,613	7,408,103	1,569,136	3.205,279	4,930	12.187,448	328.524	41,807,537
1840	30,033,820	7,486,002	1,607,790	3.807,739	5,069	12.906,600	373.305	42,567,115
1841	34,101.996	9 922,254	1.965,020	4,299,499	4,821	16,191,594	494,669	49,798,921
1842	35.920,843	9,779,349	1,996,953	4,907.382	8.153	16.691,837	578.524	52.034.156
1843*	36,925,396	9,918,606	2,130.144	4,556.622	21,502	16,626,873	617,188	52,935.082
1844	37,827,395	11,157,949	2,090,367	4.276,936	33,607	17.558.859	517,753	54,868,501
1845	40.020.919	13.961,664	2,406.954	5,657.489	45,846	22.071,949	662,176	63.430,692
1846	44,693,420	13,502,066	2.284,051	6.113,010	40.093	21,939,220	543,792	66.088,848
1847	51,532,046	16,869,946	2,723,244	5.865,202	28,765	25.487,157	530,450	76,488,753
1848	40.004,306	13,993,800	2,270.900	5,119,200	23.800	21.437,700	489,200	60,952,800
1849	40,492,200	15,913,200	2,287,200	5,721,400	17,700	23.939,500	376,900	64.054,800
1850	44,335,700	19,531,900	2,772.800	6,024.100	3,800	28.332,600	415.600	72,252,700
1851	44.850,300	20,259,200	2,982,000	6,021,300	2,600	29,265,800	347,800	74,768,300
1852	49,039,300	21,191,800	3,242.600	6.523,900	1,300	30.959.600	413,700	79,585.200
1853	59,000,000	24.313,400	4,322,900	6,667.200	1,800	35.305.300	461,100	94.000,000
1854	60,000,000	27,646,800	6,559,500	7,088.300	5.200	41,299.800	1,002,100	108.000,000
1855	74,000.000	32.141,700	8,550,000	8,813,400	17,000	49,522,100	4,415,800	122.000,000
1856	77,000,000	30,550,900	9,544,400	10.574.100	29,800	50.700,000	995.000	127,000.000
1857	69,000.000	30 217,500	10,998,600	10,687,900	52,700	51.956,700	1,200.900	120.000,000
1858	66,000,000	32,257,800	11,290,900	11,485,900	33,963	55.068,500	1,313,800	120,000,000

IMPORTATIONS DE COKE.

PAYS DE PROVENANCE.	1849	1850	1851	1852	1853	1854	1855	1856	1857	1858
Prusse..... q. m.	306,855	425,181	497,872	520,425	715,219	1,324,564	1,584,342	1,737,042	2,104,621	2,015,318
Belgique.....	889,686	1,230,697	1,378,721	1,693,986	2,328,803	3,112,858	3,443,364	3,177,279	2,779,282	2,727,712
Angleterre.....	54,893	45,516	17,369	26,392	19,205	23,260	23,318	43,141	65,872	55,619
Autres pays.....	4,267	35	»	»	»	551	4,273	47	2	93
TOTAUX.....	1,256,701	1,701,429	1,893,962	2,240,803	3,063,227	4,461,233	5,055,294	4,957,449	4,949,727	4,798,742

EXPORTATIONS DE COKE.

PAYS DESTINATAIRES.	1849	1850	1851	1852	1853	1854	1855	1856	1857	1858
Belgique..... q. m.	765	478	105	261	404	235	603	1,171	9,735	42,425
Deux-Siciles.....	90	»	5,064	3,020	1,661	»	»	7,900	»	»
Espagne.....	6,137	1,892	1,825	126	6,620	8,308	418	620	»	»
États-Sardes.....	8,558	9,070	372	635	2,132	4,461	5,781	11,707	24,420	»
Toscane.....	80	40	100	»	200	550	»	»	»	7,279
Suisse.....	161	11,377	5,122	7,053	14,468	26,237	6,405	14,177	12,134	38,331
Algérie.....	173	206	135	200	103	115	604	250	»	»
Autres pays.....	16	323	201	744	3,110	6,788	666	1,233	6,463	8,094
TOTAUX.....	15,980	23,386	12,924	12,039	28,698	46,694	14,477	37,058	52,752	96,129

Substitution de la houille au coke dans les locomotives. — Au point de vue de la houille, les voies ferrées ne doivent pas seulement être considérées comme des moyens de transport, elles doivent encore l'être sous le rapport de la consommation de ce combustible, cru ou carbonisé.

L'essor de l'industrie métallurgique et de l'industrie des chemins de fer, qui absorbe une grande quantité de combustible (10,000,000 q. m. de houille environ), avait, durant ces dernières années, provoqué un besoin excessif de coke, qui s'était traduit par une élévation incessante de prix et une diminution parallèle de qualité. La production ne pouvait se mettre instantanément au niveau de la demande, et les approvisionnements de coke étaient devenus réellement difficiles. A la fin de 1854, plusieurs compagnies de chemins de fer, voyant qu'elles ne suffisaient pas à leur consommation, même en achetant du coke de toute qualité et à tout prix, ont fait des essais, sur une très-grande échelle, pour substituer la houille au coke dans le chauffage des locomotives. Ce problème offre, du reste, un intérêt très-général. En effet, la houille propre au service des chemins de fer doit appartenir à la classe des charbons maigres; la fabrication du coke, au contraire, exige des houilles grasses; le coke est essentiel pour l'industrie métallurgique, tandis que, dans les locomotives, il ne sert qu'à vaporiser de l'eau. La suppression d'un débouché aussi vaste allégerait donc singulièrement le marché de production du coke.

Des expériences se firent à la fois dans le Palatinat, en Prusse, en Angleterre, en France; déjà, auparavant, on avait tenté, en Autriche, de substituer au bois les houilles et les lignites de Bohême. Dans les premiers temps où l'on s'est préoccupé de l'emploi de la houille crue, notamment en Alsace et en Belgique, les essais n'ont point été heureux. Avec du charbon gras, les grilles s'obstruaient, le tirage était entravé, et il y avait un dégagement abondant de fumée, qui semblait à lui seul exclure à tout jamais l'emploi de la houille pour le service des voyageurs. Quant au charbon maigre, il passait au travers des barreaux, se délitait, était entraîné en grande quantité dans la boîte à fumée, où, retenu par les appareils destinés à empêcher la sortie des flammèches par la cheminée, il finissait par y former, à la partie inférieure, une sorte de second foyer qui était très-nuisible. Dans les deux cas, il y avait un encrassement des tubes qui, pouvant aller jusqu'à l'engorgement, empêchait nécessairement la vaporisation et détériorait la chaudière. Bientôt l'expérience a appris comment la conduite du feu devait être faite en brûlant de la houille et quelles étaient les qualités à préférer pour les foyers de locomotives. L'administration a usé d'une certaine tolérance, et les convois de marchandises sont partout remorqués par des machines chauffées à la houille, nonobstant la disposition du cahier des charges des concessions de chemins de fer, qui porte que les locomotives « devront consumer leur fumée. » Il n'y a exception que pour le chemin de ceinture de Paris, eu égard aux centres de population nombreux et impor-

tants qu'il traverse. Aucune plainte sérieuse n'a eu lieu ailleurs, au sujet du préjudice que la fumée peut causer aux propriétaires riverains d'une voie ferrée. Relativement aux trains de voyageurs, le problème de la substitution de la houille au coke dans le chauffage des locomotives est à l'étude; divers appareils ont été proposés et expérimentés, mais il est possible que la solution dépende presque totalement du mode de conduite du feu.

PAYS ÉTRANGERS.

M. de Carnall, ingénieur au corps royal des mines de Prusse, a tenté de donner une statistique de toutes les exploitations houillères du globe : suivant lui, la quantité totale du charbon extraite dans le monde entier s'élevait, en 1857, à 1,250,000,000 q. m., représentant environ 930,000,000 fr., chiffre très-supérieur à celui de la valeur des métaux précieux. A ce compte, la Grande-Bretagne produit à elle seule plus de la moitié du combustible minéral annuellement brûlé sur la terre, comme le montre le tableau suivant, qui donne avec exactitude l'ordre actuel d'importance des principaux pays producteurs de charbon de terre :

	Extraction actuelle par année.
Grande-Bretagne..... q. m.	675,000,000
État-Unis.....	150,000,000
Prusse.....	125,000,000
Belgique.....	88,000,000
France.....	75,000,000
Autriche.....	25,000,000
Saxe.....	15,000,000
Divers.....	97,000,000
TOTAL.....	1,250,000,000

GRANDE-BRETAGNE. — Les renseignements feraient défaut s'il fallait dresser un tableau du commerce des combustibles minéraux du Royaume-Uni aussi complet que celui qui a été donné pour la France, et nous nous contenterons de puiser, dans diverses publications, quelques chiffres propres à préciser le rôle particulier qui est ici attribué, par la force des choses, à nos voisins d'outre-Manche. Les chiffres récents, d'ailleurs seuls authentiques, sont empruntés à un ouvrage officiel (*Mineral Statistics of the United-Kingdom*, etc., *Mining Records*, by Robert Hunt), qui paraît annuellement depuis 1855.

Production. — Dans une courte introduction qui ouvre le volume de 1857, M. Murchison constate en ces termes l'essor prodigieux, aux yeux des Anglais eux-mêmes, de l'industrie houillère de la Grande-Bretagne : « Malgré l'excès de production que présentait l'année 1854 sur toutes les années précédentes, je trouve que la production du charbon en 1856 est encore supérieure à cette *surprenante quantité;* le chiffre de 677 millions q. m. correspond à une augmentation de 22 millions q. m. sur l'année 1855, et, au prix moyen de la houille sur le carreau de

la mine, il représente une valeur de 410,596,550 fr. » L'année 1856 étant restée supérieure en importance aux deux années suivantes, c'est celle que nous choisirons pour donner le détail de la production anglaise :

Durham et Northumberland	q. m.	157,354,340
Cumberland		9,281,934
Yorkshire		92,257,837
Derbyshire et Nottinghamshire		33,448,655
Warwickshire		3,402,428
Leicestershire		6,423,763
Staffordshire et Worcestershire		74,198,311
Lancashire		90,900,675
Cheshire		7,661,322
Shropshire		7,638,704
Glocestershire, Somersetshire et Devonshire		15,539,445
Galles du Nord		10,628,777
Galles du Sud		90,586,839
Écosse		76,173,750
Irlande		1,387,733
TOTAL		676,884,513

Le tableau suivant fait connaître les totaux correspondants aux dernières années. Les cinq premiers chiffres sont extraits de différents documents, antérieurs et peu certains, s'il faut en juger par des divergences souvent graves de leurs auteurs :

Années.		Extraction.	Années.		Extraction.
1801	q. m.	136,000,000	1848	q. m.	347,547,500
1835		260,000,000	1854		656,939,834
1839		310,244,470	1855		654,843,192
1845		342,550,000	1857		664,410,223

L'industrie des combustibles minéraux de la Grande-Bretagne occupe maintenant 230,000 ouvriers environ.

M. A. Burat partage en trois groupes les bassins houillers de nos voisins d'outre-mer : le groupe du nord de l'Angleterre (le bassin de Glascow, celui de Dalkeith, près d'Édimbourg, celui de Clackmananshire, etc.); le groupe du centre (le bassin de Newcastle, celui de Whitehaven, ceux du Lancashire, ceux du Staffordshire, etc.), le groupe du pays de Galles, qui alimente des centres métallurgiques d'une importance considérable. Nous nous contenterons de dire quelques mots des deux bassins principaux.

Bassin de Newcastle. — C'est celui qui est désigné par M. Hunt, dans son état de l'extraction houillère de la Grande-Bretagne, sous le nom des comtés de Durham et de Northumberland, où il occupe une surface de 130 kilom. carrés environ. Sa longueur peut être de 87 kilom., et sa plus grande largeur de 25; sa production est, comme on le voit, double de celle de la France, dont la superficie houillère est presque triple de celle qui vient d'être indiquée. Il est difficile d'imaginer une situation

plus heureuse que celle de ce bassin, sillonné par de nombreux cours d'eau aboutissant tous à des ports d'embarquement sur la mer du Nord, et notamment par la Tyne et la Wear, qui le traversent dans sa partie la plus riche. Par les ports de la première de ces rivières, se fait à peu près le tiers de l'exportation du bassin, qui n'occupe pas moins de 30,000 navires, et constitue à peu près les 3/5 de l'exportation houillère de la Grande-Bretagne. Le personnel du bassin comprend environ 39,000 ouvriers.

La production du bassin de Newcastle a été, en 1854, de 156,673,448 q. m., en 1856, 156,783,024, en 1857, 160,797,494.

En 1854, 12,182,000 q. m. avaient été employés pour le travail du fer, 11,176,000 consommés sur les mines, 14,224,000 par l'industrie de la contrée, 28,103,454 exportés à l'étranger, soit à l'état de houille crue (24,721,149), soit à l'état de coke (3,382,305). Le reste de l'extraction a été réparti en Angleterre, tant par le cabotage que par les chemins de fer.

Bassin du pays de Galles. — Les premiers documents relatifs aux mines de ce bassin et à celles de l'Écosse datent de la fin du treizième siècle seulement.

La production des Galles du nord (Anglesea, Flintshire et Denbighshire), a été, en 1854, de 11,621,068 q. m., en 1855, 11,430,000, en 1857, 10,632,440.

Relativement à celle des Galles du Sud, il importe de distinguer les districts produisant de l'anthracite (Glamorganshire, Pembrokeshire) et les districts produisant de la houille bitumineuse et flambante (Monmoutshire, Glamorganshire). Le tableau suivant fait connaître les proportions suivant lesquelles s'est répartie l'extraction de ces deux sortes de charbon durant les dernières années :

	ANTHRACITE.	HOUILLE.	TOTAL.
	q. m.	qt. m.	q. m.
1854	10,160,000	76,200,000	86,360,000
1855	10,134,600	76,736,143	86,870,743
1856	9,783,411	80,803,428	90,586,839
1857	9,758,680	62,705,529	72,464,209

Le capital engagé dans la totalité des houillères françaises est précisément égal au montant des sommes que représente le seul ensemble des mines de charbon du nord de l'Angleterre : le vingtième de ce capital, soit 12,500,000, correspond à l'une quelconque des principales entreprises. Les entreprises de deuxième, troisième et quatrième ordre, sont respectivement formées au capital de 5 millions, 4 millions et 400,000 fr. environ, et les petits établissements sont de beaucoup les plus nombreux.

La grande houillère de Stelton, dans le comté de Durham, produit environ 12,000 q. m. de charbon par jour et le double dans les moments

de grande activité commerciale. La maison Andrew Knoles et fils, du Lancashire, extrait quotidiennement ce dernier chiffre; il est tel de ces établissements exceptionnels, dont la production ne peut se comparer qu'à celle d'une nation tout entière. Cette extraction journalière de 24,000 q. m. suppose une extraction annuelle de plus de 7 millions, qui est le septième de notre production de 1852. Ainsi, sept ou huit industriels de cette taille pouvaient remplacer la France dans la part pour laquelle toutes nos mines contribuaient à la consommation houillère.

Exportation. — L'exportation à l'étranger s'est accrue, d'une année à l'autre, de près de 10 millions q. m.; grâce à la navigation côtière et aux chemins de fer, elle a été plus active que jamais. Tandis qu'on ne rencontre en France qu'une exportation de houille insignifiante et une importation étrangère considérable, on trouve donc, au contraire, en Angleterre une exportation qui est une fraction très-importante de la production, plus du dixième, et qui représente plus de 70 millions de francs. Il n'est pas besoin d'ajouter que l'importation y est absolument nulle.

La France, comme l'indique le tableau suivant, est en tête de la liste des contrées qui tirent de la houille de la Grande-Bretagne :

CONTRÉES.	QUANTITÉS en quint. métr.
France	11,813,513
Danemark	5,009,704
Villes anséatiques	4,829,497
Prusse	4,110,427
Italie	2,903,154
Russie	2,496,651
États-Unis d'Amérique, ports de l'Atlantique	2,348,934
Turquie	2,617,452
Espagne et Canaries	3,828,320
Malte	1,919,975
Suède	1,535,429
Territoire britannique des Indes orientales	1,435,032
Indes occidentales étrangères	1,273,218
Norwége	1,225,006
Portugal, Açores et Madère	1,113,366
Gibraltar	987,852
Indes occidentales anglaises	968,585
Colonies anglaises de l'Amérique du Nord	984,297
Brésil	914,745
Égypte	987,852
Iles du canal	611,838
Chili	612,924
Aden	559,247
Hanovre	597,456
Belgique	402,583
Établissements anglais en Australie	426,278
Chine	342,254
Mecklembourg	328,319
A REPORTER	57,526,908

CONTRÉES.	QUANTITÉS en quint. métr.
REPORT.....	57,256,908
Grèce.....	322,530
Algérie.....	269,432
Oldenbourg.....	250,043
Iles Ioniennes.....	231,142
TOTAL.....	58,257,055

L'exportation totale avait été de 59,738,554 q. m.; encore plus considérable en 1857, elle s'est élevée à 68,454,215 q. m. La liste des principaux tributaires de la Grande-Bretagne, pour 1857, comprend de nouvelles contrées qu'il est utile d'énumérer à la suite des précédentes :

Hollande..... q. m.	2,795,676
Possessions anglaises au sud de l'Afrique.....	625,754
Pérou.....	246,238
Uruguay.....	185,339
Côtes occidentales de l'Afrique.....	174,354
Buénos-Ayres.....	160,182
Syrie et Palestine.....	135,250
Iles du Cap-Vert.....	130,576
Ile Maurice.....	128,544
Ports africains de la mer Rouge.....	109,372
Ile de l'Ascension.....	109,118

Voici comment, au point de vue de la nature des combustibles minéraux, se répartit cette même exportation :

	1854	1855	1856	1857
Houille..... q. m.	41,856,274	48,391,704	57,277,884	65,171,507
Coke.....	1,869,724	2,162,891	2,444,272	2,546,888
Anthracite.....	56,032	10,729	16,398	36,820
Patent fuel.....	511,251	862,178	»	»
TOTAUX.....	44,293,281	51,427,502	59,738,554	67,755,215

Consommation. — En défalquant l'exportation de la production, on arrive, pour la consommation anglaise, au chiffre énorme de 614 millions 933,950 q. m., qui est quintuple du nôtre, pour une population inférieure de 18 millions d'habitants à celle de la France.

	1839 quint. métr.	1848 quint. métr.
Consommation domestique et petites manufactures.	180,000,000	194,434,680
Fabrication du fer, ateliers de construction, chemins de fer, etc.....	105,750,000	127,800,000
Exportation.....	24,494,170	25,312,820
TOTAL égal à la production.....	310,244,170	347,547,500

	1845 quint. métr.
Consommation des usines pour la fabrication du fer.....	120,000,000
— de l'intérieur de la Grande-Bretagne.....	110,000,000
Consommations alimentées par le cabotage.....	87,250,000
Exportations pour les colonies et l'étranger.....	25,300,000
TOTAL égal à la production.....	342,550,000

Voici le détail de l'importation de la houille à Londres, en 1855 :

Cabotage	q. m.	30,651,379
Chemins de fer		11,560,404
Canaux		236,280
TOTAL		42,448,063
Foyers domestiques	q. m.	16,179,292
Production de la vapeur		2,783,068
Fabrication du gaz		5,861,914
— du coke		2,247,216
Industrie manufacturière		1,866,900
Galles		1,288,176
Yorkshire		329,936
Menus		98,877
Charbons venus de l'intérieur		11,810,858
TOTAL ÉGAL		42,466,237

La majeure partie des charbons consommés dans le district de Londres vient du bassin de Newcastle.

Il peut paraître intéressant de connaître la progression suivie, depuis un certain nombre d'années, par la consommation de la houille dans la ville de Manchester; elle peut s'extraire du volume publié par M. Hunt, en 1855 :

1834	q. m.	7,488,001	1849	q. m.	11,472,377
1836		9,286,131	1850		11,381,069
1840		10,506,365	1851		12,607,237
1847		9,699,945	1852		14,590,349
1848		10,275,651	1853		12,408,124

La consommation totale de Manchester et Salford réunis dépasse annuellement 20 millions q. m.

Variétés commerciales de la houille. — Elles ont été l'objet, en Angleterre, d'une étude très-circonstanciée, qui a eu pour résultat d'en porter le nombre à 45 au moins pour Newcastle et à 70 pour Londres.

Nous nous bornerons à faire connaître quelques termes ordinairement employés. Les savants anglais s'accordent assez à distinguer la houille en quatre classes, basées sur les propriétés générales. Ils appellent *caking coal* ou houille collante, celle qui brûle lentement, avec une flamme jaunâtre et en dégageant une grande chaleur; *splint coal* ou houille esquilleuse, celle qui, se comportant d'ailleurs semblablement au feu, n'est pas dure et donne un très-bon coke ; *cherry coal* ou houille molle, celle qui est tendre, fragile, qui brûle rapidement avec une flamme longue et un grand dégagement de chaleur; *cannel coal*, notre houille grasse à longue flamme, à laquelle le nom est donné par suite de l'analogie de la flamme avec celle d'une chandelle (*candle* ou *cannel*). Au mot *coal* est accolée l'épithète *black* (noire), pour les houilles compactes; *brown* (brune), pour les houilles grasses; *uninflammated* (ininflammable), pour les houilles maigres, etc.

L'exportation anglaise s'est élevée, en 1855, à 845,464 quintaux métriques en provenance de sept ports :

Swansea	q. m.	618,561
Londres		110,632
Liverpool		96,591
Newcastle		16,886
Bristol		1,270
Aberdeen		1,016
Shields		508
TOTAL		845,464

Les principaux pays pour lesquels a eu lieu cette exportation sont les suivants :

Turquie	q. m.	153,965
Malte		107,970
Danemark		70,950
Iles du Cap-Vert		58,075
Brésil		49,530
France		44,806
Espagne et Canaries		40,924
Chili		36,972
Établissements anglais en Australie		26,985
Portugal, Açores et Madère		24,069
Territoire anglais dans les Indes orientales.		22,352
Côtes occidentales de l'Afrique		20,086
TOTAL		656,684

BELGIQUE. — De même qu'en Angleterre, la houille n'a pas été, en Belgique, exploitée avec régularité avant le douzième siècle ; l'extraction n'est devenue réellement active que depuis le commencement du dix-neuvième.

Chacun sait que la richesse houillère de ce petit royaume, dont l'industrie minérale est si importante, réside dans une zone de terrain carbonifère s'étendant, de l'est à l'ouest, sur une longueur de 120 kilom.; une largeur de 12, entre la Ruhr et l'Escaut, finissant en Prusse, à Duren, aux environs d'Aix-la-Chapelle, et disparaissant en France sous le terrain crétacé, à travers lequel son prolongement a été si heureusement poursuivi. Vraisemblablement en relation avec le terrain houiller de l'Angleterre, ce vaste bassin, dont la surface connue n'est pas moindre de 2,500 kilom. carrés, est divisé en deux parties, séparées par une digue de calcaire, qui forme, dans la province de Namur, près de ses limites avec la province de Liége, une gorge profonde, dont la largeur est d'environ 2 kilomètres seulement, et au fond de laquelle coule le ruisseau de Samson. Ces deux bassins partiels sont dits l'un Oriental ou de la Meuse, l'autre Occidental ou de la Sambre, à cause de leur position géographique.

La province de Namur renferme ainsi les deux têtes de ces bassins, et le combustible y affecte généralement un état terreux et pulvérulent,

qui lui fait donner le nom de *terre-houille* ou *terroule*. Avec une qualité aussi inférieure, il ne peut guère être consommé que dans le pays, où il est recherché pour son bas prix et la lenteur de sa combustion; il s'est cependant répandu aux environs et pénètre même en France. On trouve aussi une houille schisteuse, pure, mais maigre, dans la province de Namur, dont les mines, suivant M. Bidaut, ingénieur belge, devraient être plus favorablement appréciées par les capitalistes.

Le bassin oriental s'étend surtout dans la province de Liége, se prolonge dans le duché de Limbourg, puis en Prusse rhénane, à Rolduc et Eschweiler. C'est dans la province de Liége, suivant la tradition, que l'industrie houillère de la Belgique aurait pris naissance, à la fin du douzième siècle; on y parle encore du premier mineur dit le *prudhomme houilleux*, le *vieillard charbonnier*, etc.; quelques-uns veulent même faire dériver le mot *houille* de son nom présumé (*Hullos*), tandis que d'autres préfèrent une étymologie empruntée au saxon, où le charbon de terre se nommait anciennement *hulla*. La houille extraite du bassin de Liége est absorbée d'abord par la consommation locale (industrie du fer, chauffage des générateurs de vapeur, usages domestiques), puis par l'exportation hollandaise.

En 1851, sur une extraction de 12,940,000 q. m., 5,360,000 étaient employés à la fabrication de la fonte et du fer, ainsi qu'à la production de la vapeur, 3 millions étaient consommés dans des industries diverses et pour le chauffage domestique, et 3,580,000 (représentant, 2,792,400 francs) étaient exportés.

Le bassin occidental est exploité principalement dans la province du Hainaut, puis dans le nord de la France. Il est bien plus considérable que le bassin oriental : la production de la seule partie belge équivaut presque à notre production totale. C'est, du reste, particulièrement de la province du Hainaut que vient la houille exportée en France, où elle trouve maintenant une concurrence très-redoutable dans les produits de nos mines des départements du Nord. L'extraction houillère du Hainaut s'est élevée, en 1855, à 64,584,160 q. m., représentant une valeur de 85 millions de francs. On y distingue les arrondissements de Mons, du Centre et de Charleroy, dont les noms sont commercialement donnés aux houilles extraites des parties du bassin oriental qui correspondent à ces divisions. Le bassin de Mons commence à la ville du même nom et se termine à peu de distance de Quiévrain, où est l'origine du bassin de Valenciennes. A l'est de Mons, est le bassin du Centre, compris entre Strépy-Bracquegnies et Herlaimont. Le bassin de Charleroy vient ensuite.

Comparée aux autres contrées de l'Europe, la Belgique est celle qui, toutes proportions gardées, produit, consomme et exporte la plus grande quantité de combustible minéral. L'industrie houillère y occupe environ 73,000 ouvriers et y fait valoir une masse énorme de capitaux belges, français et allemands; elle a imprimé un essor remarquable à d'autres

industries, en tête desquelles doit être citée celle du fer, dont deux des points qui viennent d'être nommés, Liége et Charleroy, sont des centres très-actifs.

Production. — La production de 1856, dont la valeur était de 100 millions, se détaille comme il suit :

Hainaut..	Mons..... q. m.	25,940,000	62,190,000
	Le Centre.....	10,570,000	
	Charleroy.....	25,680,000	
Namur.....			2,170,000
Liége.....			17,820,000
	TOTAL.....		82,180,000

Le Hainaut produirait, comme on voit, les trois quarts des houilles extraites de Belgique; mais l'égalité qui se remarque entre les extractions des provinces de Mons et de Charleroy est toute nouvelle. Le rapport était différent, il y a quelques années, comme le prouve le tableau suivant :

		1850	1851
Mons.....	q. m.	20,858,380	21,438,540
Le Centre.....		8,340,580	9,304,470
Charleroy.....		15,008,660	16,788,850
TOTAUX.....		44,207,610	47,531,860

Importation. — Elle n'est pas absolument nulle, comme en Angleterre, mais elle est insignifiante; voici quelques chiffres propres à faire apprécier l'étendue de cette assertion :

	1855	1856	1857	1858
France..... q. m.	625,470	479,530	646,130	486,000
Pays divers.....	49,800	62,190	77,500	15,480
Angleterre.....	10,510	345,770	747,000	574,000
TOTAUX.....	685,780	887,490	1,470,630	1,075,480

L'importation française en Belgique est simplement due à un mouvement de frontière. La concurrence des houilles anglaises, qui est bien peu importante, mais qui croît assez rapidement, est très-redoutée pour l'avenir par les propriétaires de houillères belges.

Exportation. — De même que l'Angleterre et par les mêmes motifs, la Belgique produit bien plus qu'elle ne consomme. La France a certainement contribué beaucoup à cet accroissement de près de 100 p. 100 qui s'est manifesté, de 1844 à 1858, soit en quinze ans, dans l'extraction houillère de la Belgique. L'exportation de la houille, qui est le principal article du commerce international, est singulièrement facilitée par les canaux et les chemins de fer dont ce royaume est si largement doté et qui le relient aux pays limitrophes, notamment en ce qui concerne le Hainaut et la France. La province du Hainaut approvisionne, concurremment avec l'Angleterre et le bassin de la Ruhr, le marché de la Hollande.

Le tableau suivant, relatif à l'année 1849, montre bien la provenance et la proportion des houilles exportées :

BASSINS.		FRANCE.		HOLLANDE.	
Le Hainaut.	Mons.....	10,438,430	q. m.	159,820	q. m.
	Le Centre..	»	14,361,850	926,900	1,259,810
	Charleroy..	3,923,420		173,090	
	Namur.....		342,770		»
	Liége		316,160		769,740
	TOTAUX.....		15,020,780		2,029,550

On trouve, dans les observations au Parlement par le comité des houillères de Mons (1852), un tableau sur le commerce houiller de la Belgique, de 1831 à 1851, analogue à celui qui a été donné pour la France. Nous en extrayons, en le continuant aussi loin que possible, les chiffres propres à faire apprécier l'allure constamment progressive de l'industrie des combustibles minéraux dans le quatrième des pays producteurs.

ANNÉES.	PRODUCTION INDIGÈNE.	IMPORTATION ÉTRANGÈRE.	IMPORTATION A L'ÉTRANGER (moins celle de France [1]). HOLLANDE.	PRUSSE.	PAYS DIVERS.	TOTALE.	CONSOMMATION BELGE.
	q. m.	q. m.	q. m.	q. m.	q. m.	q. m.	q. m.
1831	22,700,000	28,820	»	»	»	4,680,000	18,048,820
1835	29,020,000	89,660	»	»	»	6,850,000	22,259,660
1840	39,300,223	211,480	607,520	390	3,960	7,794,730	31,721,480
1845	49,117,700	94,490	2,254,400	29,000	44,860	15,434,720	33,856,050
1850	58,195,880	93,970	2,500,000	6,000	90,000	19,870,000	38,419,850
1855	81,093,300	685,780	1,558,450	23,670	77,960	29,643,490	54,349,910
1856	82,180,000	887,090	1,665,690	15,700	75,360	28,661,370	55,035,590
1857	83,839,020	1,473,660	1,899,180	»	163,920	28,852,910	54,968,900
1858	88,000,000	1,075,870	1,806,540	»	161,640	30,896,540	58,179,330

[1] Il a paru inutile de reproduire l'exportation belge en France, puisqu'elle se trouve dans le grand tableau relatif à la France, où elle figure sous la rubrique *Importation*. On doit cependant faire remarquer que les chiffres belges et français ne coïncident pas, de telle sorte que l'exportation totale ne se trouve pas identique à la somme des exportations partielles. Cette exportation, qui n'était guère en 1831 que le cinquième de la production indigène, en dépasse maintenant le *tiers*.

Il existe en Belgique une qualité particulière de combustible qu'on nomme le *flénu*, qui est analogue au *cannel coal* des Anglais et, comme lui, très-recherché pour le chauffage des chaudières à vapeur. C'est une houille à longue flamme, fumeuse, facile à allumer, se collant plus ou moins, donnant beaucoup de gaz et peu de coke; elle se présente en morceaux très-réguliers, de forme rhomboédrique et offrant sur les faces des stries caractéristiques, auxquelles on donne le nom de mailles du flénu. On distingue le flénu gras et le flénu sec, suivant l'abondance du principe gras qui en modifie un peu la composition.

PRUSSE ET ZOLLVEREIN. — C'est en Prusse que se rencontrent les principaux gîtes allemands de combustibles minéraux.

Houille. — On trouve d'abord, dans les provinces rhénanes, les bassins houillers de Rolduc, d'Eschweiler et de la Ruhr, qui paraissent appartenir au bassin belge, de même qu'à l'autre extrémité le bassin du nord de la France : les deux premiers, dont l'extraction est peu importante, sont situés sur la rive gauche du Rhin, aux environs d'Aix-la-Chapelle ; le troisième se trouve sur la rive droite, en Westphalie, et donne déjà annuellement 40,000,000 quintaux métriques.

La Prusse est peut-être destinée à voir, sur ce dernier point, se produire des résultats aussi considérables que ceux qui ont été fournis par la création de nos houillères du Nord. Le bassin de la Ruhr est remarquable par la régularité de gisement et de composition du combustible qu'il renferme : schisteuse, moyennement dure, sulfureuse et riche en gaz et en bitume, la houille y renferme de 3 à 4 p. 100 de cendres.

Le bassin de Rolduc ou de la Worm ne donne qu'une petite quantité de produits d'assez mauvaise qualité.

Celui d'Eschweiler ne renferme à peu près rien dans la partie sud-ouest, mais est assez riche dans la partie nord-est. On y distingue trois qualités de charbon : houille demi-grasse, très-flambante et peu pyriteuse; houille assez dure et bonne; menus dont la valeur est à peine la moitié de celle du gros. Sa production annuelle peut être de 7,000,000 quintaux métriques.

Sur la rive gauche du Rhin également se trouve le bassin houiller de Sarrebruck, qui doit nous arrêter plus longtemps. En effet, autant celui de la Ruhr est allemand par la nature de ses débouchés, autant cet autre riche gisement est français au même point de vue : la moitié du combustible minéral qui en est extrait est exportée en France, et on a vu, dans le tableau qui résume notre commerce houiller, quelle était l'importance toujours croissante de l'importation prussienne.

Le bassin de la Sarre, dont le prolongement a été constaté en France, s'étend finalement sur cinq États. La Bavière rhénane y possède deux mines exploitées par le gouvernement; la principauté d'Oldenbourg et le landgraviat de Hesse renferment quelques couches minces d'une houille sèche et pyriteuse, propre seulement à la cuisson de la chaux et au chauffage domestique. Sur les treize grandes houillères de la Prusse rhénane, douze, auxquelles précisément nous demandons une partie de notre approvisionnement complémentaire, appartiennent à l'État : le charbon qui n'est point exporté en France (pour les chemins de fer de l'Est, les départements de la Lorraine et de l'Alsace, etc.) se consomme sur place ou dans les vallées de la Sarre et de la Moselle, et vient même faire sur le Rhin une petite concurrence au charbon de la Ruhr, qui est préférable. La houille de Sarrebruck est dure, très-schisteuse, très-sulfureuse, à distillation rapide, par suite très-fumeuse, et contient beaucoup de cendres. Il y a quelques années, le bassin ne produisait que 10 millions de quintaux métriques; maintenant il en produit le double.

L'importation du coke de Sarrebruck durant les dernières années, qui a nécessairement été confondue dans le tableau précité avec l'importation de houille crue, a suivi la progression indiquée par les chiffres suivants :

1844..... q. m.	158,232	1851..... q. m.	498,118
1845.....	249,162	1852.....	520,425
1846.....	272,769	1853.....	715,219
1847.....	359,341	1854.....	1,374,564
1848.....	286,357	1855.....	1,584,342
1849.....	304,768	1856.....	1,737,012
1850.....	424,654	1857.....	2,104,621

Le bassin houiller de Tarnowitz, en Silésie, qui est très-facilement exploitable, produit actuellement 28 millions de quintaux métriques par an; il se prolonge en Pologne. Le district de Waldenburg, où l'exploitation est également très-facile, fournit, en outre, 8,500,000 quintaux métriques.

D'autres bassins se rencontrent enfin dans la Saxe, sur le versant nord de l'Erzgebirge; mais ils produisent peu de chose.

Lignite. — Il se rencontre dans la vallée du Rhin, entre Coblentz et Cologne, sur la rive droite du fleuve principalement, dans la Saxe et la Thuringe, etc.; l'extraction annuelle peut être de 21,000,000 de quintaux métriques (valant 11 millions de fr.) et emploie environ 11,000 ouvriers.

Le tableau suivant, emprunté à la *Situation de l'industrie houillère* en 1858 et complété, montre la progression rapide des mines de houille de la Prusse, dont l'extraction a presque décuplé durant les trente dernières années. La valeur de cette extraction est de 106 millions de francs au moins, et le nombre des mineurs dépasse 80,000 (houille et lignite).

1819..... q. m.	9,090,090	1849..... q. m.	37,450,360
1824.....	12,560,190	1854.....	70,089,070
1829.....	14,072,240	1855.....	82,057,314
1834.....	17,132,140	1856.....	110,000,000
1839.....	25,138,220	1857.....	117,000,000
1844.....	31,989,480	1858.....	125,000,000

On trouve, en outre, dans un rapport fait à la suite de l'Exposition universelle de 1855, par le commissaire autrichien, ces chiffres relatifs à quatre années :

	HOUILLE.	LIGNITE.	TOTAUX.
1831.....	12,355,200 q. m.	3,025,440 q. m.	15,380,640 q. m.
1841.....	24,481,600	6,554,240	31,035,840
1851.....	39,904,480	17,675,680	57,580,160
1855.....	59,939,394	22,117,920	82,057,314

Tout autre État du Zollverein est très-inférieur à la Prusse au point de vue des combustibles minéraux.

Ainsi la Bavière n'occupe guère dans toutes ses mines que 2,500 ouvriers, n'extrayant pas 3,000,000 quintaux métriques de houille et de lignite. Suivant M. Taylor, ce royaume est très-riche sous ce rapport, mais

l'abondance du combustible végétal restreint naturellement beaucoup la production du combustible minéral, particulièrement sur les territoires de la Glane, du Danube et du Mein.

La production de la SAXE n'est que quintuple de celle de la Bavière, bien que l'industrie ait pris une remarquable extension aux environs de la ville de Zwickau. Un autre centre important de production de combustibles minéraux se trouve à peu de distance de Dresde. Les cercles de Leipzig et de Bautzen en contiennent aussi.

Le HANOVRE produit de même une certaine quantité de houille et d'anthracite (4,500,000 quintaux métriques environ). La Hesse électorale, les duchés de Hesse et de Bade fournissent également des combustibles minéraux (4,000,000 quintaux métriques au plus).

Il faut admettre que l'importation houillère du Zollverein est de 5,000,000 quintaux métriques, et son exportation de 12 à peu près. L'importation est presque exclusivement anglaise, on en a vu le détail; l'exportation, uniquement prussienne, a lieu surtout vers la France et la Hollande.

SUÈDE. — Depuis deux cents ans, on y connaît les mines de lignite de Hoganas, mais elles ne sont réellement exploitées que depuis la fin du dernier siècle. La côte S.-O. du Sund est, au nord et au sud d'Helsinborg, formée par ce dépôt de combustible, dont l'existence n'a été constatée qu'en cet endroit. Les puits sont à quelques centaines de mètres de la mer, à laquelle ils sont reliés par un chemin de fer. L'extraction annuelle peut être de 400,000 quintaux métriques, employés au chauffage des chaudières à vapeur et à la fabrication de la chaux, des briques, etc. Ce gîte de lignite se compose d'une série de lits minces dont l'épaisseur totale atteint $1^m,48$; le charbon y est tantôt schisteux, tantôt compacte et légèrement bitumineux. On y distingue trois qualités, suivant la proportion de cendres que contient le charbon; pour la qualité moyenne, elle est environ de 25 p. 100.

L'anthracite est éparse en plusieurs points de la Scandinavie, mais n'a point été exploitée jusqu'à ce jour; à Dannemorah, elle se rapproche entièrement de la houille. En somme, la Suède manque de combustible minéral. Il en est de même de la Norwége et du Danemark. Les îles Féroë sont assez riches en charbon minéral.

RUSSIE. — L'avenir de l'industrie des combustibles minéraux dans cette partie de l'Europe est immense, si on en juge par l'indication des gisements qui est donnée dans le *Journal des mines de Russie*. Il faut seulement que l'absence ou le mauvais état des voies de communication, dont l'influence est si grande en pareille circonstance, cesse de s'opposer au développement des exploitations; à ce seul point de vue, les résultats des chemins de fer russes seront immenses.

Dans la Russie d'Europe, le terrain houiller s'étend géologiquement de la mer Blanche aux villes de Kalouga et Toula.

Sur le plateau de Valdaï, dans le gouvernement de Novgorod, il y a

plusieurs gîtes de houille, dont l'un a des couches de 1m,50; poreuse et pyriteuse, cette houille y est néanmoins propre au chauffage des générateurs de vapeur.

Un grand nombre de couches repose dans un bassin calcaire considérable qui traverse les gouvernements de Tver, Moscou, Toula, Smolensk, Riazan et Kalouga. Leur puissance, de 0m,15 à 0m,30, atteint rarement 1m,50 à 2 mètres; l'exploitation n'en est point poursuivie, par suite de l'absence de débouchés pour des produits de qualité plus que médiocre. Suivant M. Guillemin, il faudrait renoncer à trouver de la houille aux environs de Moscou, alors que la situation de cette ville, dans une partie très-peuplée de l'empire, au centre de la zone industrielle, à l'extrémité de plusieurs chemins de fer, aurait rendu si désirable la présence d'un combustible minéral de qualité convenable. On n'y trouve qu'une sorte de lignite très-abondant, mais impur et brûlant avec une odeur fétide, contenant 40 à 50 p. 100 de cendres, que le gouvernement n'a pu propager en ne le vendant même pas la moitié du prix de revient.

A la base de l'Oural, sur le versant occidental, le long de la Kama et de la Tchoussovaïa, on a constaté, en 1853, l'existence d'un combustible minéral, dont il n'a été extrait, en 1856, que 23,000 quintaux métriques. Il en a été de même, toujours dans le gouvernement de Perm, en 1856, à 50 kilomètres de Kamyschloff, où une exploitation privée a immédiatement été commencée; elle serait très-fructueuse si elle pouvait desservir les usines à fer de l'Oural.

Dans la Russie méridionale, on remarque la formation houillère du Donets, rivière qui baigne les contrées comprises entre le Dnieper et le Don, habitées par une population dense et privée de bois.

L'allure et la qualité des couches, au nombre d'une douzaine et d'une puissance totale de 9 mètres, y sont constantes et on y passe par degrés, en marchant de l'est à l'ouest, de l'anthracite à la houille proprement dite. L'anthracite a pénétré dans les régions des mers d'Azov, Noire et Caspienne, sur les rives du Volga et même jusqu'à Moscou; à Odessa, elle ne lutte pas encore avantageusement avec le charbon anglais, et il faudra attendre que le commerce russe de cabotage se soit développé dans ces parages. La seule province du Don offrirait plusieurs centaines de gîtes d'anthracite, et plus de cent auraient des couches dont la puissance varierait de 0m,60 à 1 mètre. On y remarque les mines de Grouschevsk, dont les produits sont excellents et peuvent s'expédier par les deux ports voisins de Mélekhoff et Rostoff, sur le Don.

M. Le Play évaluait ainsi l'emploi des charbons de terre extraits, en 1839, de la chaîne du Donets :

Métallurgie de fer.....	q. m.	111,320
Production de vapeur.....		11,070
Chauffage domestique.....		9,420
Fabrication de la chaux et du plâtre...		8,890
Navigation à vapeur.....		3,000
TOTAL.		143,700

M. Guillemin évalue l'extraction, en 1858, à 1,100,193 quintaux métriques; suivant lui, les besoins actuels du combustible minéral correspondraient à 2,941,000.

A Ekatherinoslaw, il existe des houillères importantes, connues depuis la fin du siècle dernier. Le nombre des concessions, dont la première qui ait porté sur le territoire domanial date de 1820 seulement, est actuellement considérable. En outre, les paysans de la couronne ont pleine liberté d'extraction, moyennant un simple droit de 0 fr. 61 c. par quintal métrique; ce système, en vigueur depuis un demi-siècle à peu près, est déplorable au point de vue technique, et le gouvernement l'a si bien senti qu'en 1842, il a envoyé quelques paysans passer deux ans à une École de mines, pour y apprendre les principes du travail souterrain et être ainsi en mesure d'instruire les autres exploitants.

L'extraction annuelle totale de la Russie méridionale était, il y a quelques années, de 517,608 quintaux métriques ainsi répartis, quant à la nature du combustible, à la propriété des mines et à la consommation :

131,040 q. m.	Houille.	517,608 q. m.
386,568 —	Anthracite.	
106,470 q. m.	Administration impériale des mines ou paysans de la Couronne.	517,608 q. m.
411,138 —	Mines des particuliers.	
245,700 q. m.	Consommation des établissements de la Couronne dans les ports des mers d'Azov et Noire, pour la navigation à vapeur des côtes de Crimée et du Caucase.	517,608 q. m.
271,908 —	Consommation locale (la houille est employée dans les forges, l'anthracite dans les édifices de la Couronne et sur les bateaux à vapeur).	

Il y a quelques années, des gîtes houillers ont été découverts dans le Daghestan, sur le territoire de Tabassaran, à 40 kilomètres de Derbent, port de la mer Caspienne, et l'exploitation en a été activement poussée. On connaît une huitaine de couches dont l'une a de 0m,23 à 0m,29 d'épaisseur, et les autres de 0m,12 à 0m,38. Le quintal métrique de charbon ne revient qu'à 6 fr. 08 c. à Bakou, sur la mer Caspienne, dont la navigation est fortement intéressée à la richesse des gîtes. A Tkviboul, un système de couches aurait une puissance totale de 15 mètres, mais ne donnerait de bons produits que près de la surface. On connaîtrait encore un gisement aux sources de la Khoumara.

L'importation houillère a crû beaucoup depuis vingt ans en Russie : absorbée principalement par les ports de la Baltique, elle émane presque exclusivement de l'Angleterre qui envoyait, en 1837, 409,500 quintaux métriques; en 1845, 1,556,100; en 1851, 2,129,400, dont la seule ville de Saint-Pétersbourg absorbait alors les quatre cinquièmes. M. Tegoborski, dans ses *Études sur les forces productives de la Russie*, n'évalue pas à 2 p. 100 la proportion du charbon provenant d'autres pays que

l'Angleterre. Il donne, d'ailleurs, la valeur annuelle en argent de l'importation étrangère pour une série de périodes triennales, et nous la reproduisons pour en montrer la loi de progression :

1824-26.....	520,400 fr.	1839-41.....	2,180,000 fr.
1827-29.....	667,600	1842-44.....	2,221,200
1830-31.....	680,400	1845-47.....	2,921,200
1833-35.....	674,000	1848-50.....	4,551,200
1836-38.....	1,652,800	1851-53.....	4,936,800

Des renseignements précis font défaut au sujet de la production et de la consommation de houille dans l'empire russe, mais il est certain que la production est vraiment insignifiante. « L'exploitation totale, dit M. Tegoborski, n'est évaluée qu'à 2 ou 3 millions de pouds (c'est-à-dire à 237,600 ou 491,400 quintaux métriques), ce qui ne fait pas encore la moitié de la quantité de houille que nous importons de l'Angleterre (2,500,000 quintaux métriques). »

AUTRICHE. — La houille se trouve, en bassins isolés, dans la Bohême. Les plus nombreux et les plus importants sont situés dans les cercles de Pilsen et de Lakonitz. Dans la Bohême méridionale, il y a un petit bassin houiller au nord-est de Budweis et un autre entre Nachod et Schatzler, sur la frontière nord-est. Bien qu'anciennes, les houillères de la Bohême ne datent guère que de 1830, époque à laquelle elles ne produisaient que 1,000,000 de quintaux métriques, triplé en 1842, sextuplé aujourd'hui.

Le lignite forme une longue zone parallèle à la frontière septentrionale de la Bohême, surtout à gauche de l'Elbe, dans la Bohême occidentale, et y a parfois une épaisseur de 20 à 30 mètres. On remarquera que ce combustible spécial est principalement fourni par la Bohême, la Styrie et la Hongrie.

A l'ouest de Brunn, en Moravie, sont les bassins de Rossetz et d'Oslowau. A l'est de Troppau, dans la Silésie, est le bassin de la vallée de l'Oder.

En 1817, d'après M. Héron de Villefosse, la production houillère de la Gallicie était de 100,000 quintaux métriqués.

Si l'on groupe la houille et le lignite, on arrive, pour la production totale de l'Autriche en combustibles minéraux, au chiffre de 21,010,461 quintaux métriques seulement. Le tableau suivant en indique la répartition :

TABLEAU :

PROVINCES.	HOUILLE.			LIGNITE.		
	PRODUCTION.	VALEUR.	PRIX du q. m.	PRODUCT.	VALEUR.	PRIX du q. m.
	q. m.	francs.	fr. c.	q. m.	francs.	fr. c.
Basse-Autriche	351,572	487,532	1 39	472,570	487,628	» 82
Haute-Autriche	1,210	1,559	1 29	269,480	115,795	» 43
Styrie	19,040	27,694	1 45	2,188,480	1,792,657	» 81
Carinthie	»	»	» »	549,529	657,554	1 20
Illyrie	»	»	» »	258,167	169,961	» 66
Côtes de l'Adriatique	»	»	» »	111,207	173,759	1 56
Tyrol	»	»	» »	72,525	111,599	1 54
Bohême	5,775,879	4,313,586	» 75	3,541,093	1,506,004	» 42
Moravie et Silésie	3,679,439	5,122,144	1 39	506,610	285,322	» 57
Gallicie occidentale	609,469	406,781	» 67	»	»	» 51
Gallicie orientale	»	»	» »	28,265	14,329	» »
Hongrie	514,241	519,505	1 01	1,189,867	1,682,345	1 41
Banat	775,171	1,214,406	1 56	16,800	26,250	1 56
Confins militaires (Croatie et Slavonie. / Banat et Servie)	»	»	» »	1,475	1,452	» 78
	76,429	132.804	1 74	»	»	» »
TOTAUX et moyennes	11,802,450	12,226,011	1 04	9,206,018	7,024,355	» 75

SUISSE. — Suivant M. Taylor, la seule mine de charbon de quelque valeur que renferme le territoire helvétique, dont le sol contient d'ailleurs plusieurs gisements de lignite, est située à Hochfeld. Le lignite se trouve particulièrement à Saint-Gall, à Alpnach, près du lac de Lucerne et à une très-grande profondeur à Vernier, Pandex, Vevey, Œningen, etc., dans le bassin qui sépare les Alpes du Jura. Il convient de ne point oublier pour l'avenir l'anthracite qui se trouve dans le Valais.

PORTUGAL. — On connaît dans ce royaume, suivant M. Taylor, un petit bassin houiller, situé dans la province de Beïra, un peu d'anthracite, près d'Oporto, et de lignite près de l'embouchure du Tage ; mais l'extraction des combustibles minéraux y est tout à fait insignifiante.

ESPAGNE. — Elle renferme plusieurs bassins houillers, dont quelques-uns semblent être d'une grande richesse.

Celui des Asturies, qui ne produit par an que 800,000 quintaux métriques d'un bon charbon et en fournirait aisément une quantité très-considérable, est situé au nord de la chaîne cantabrique, à 35 kilom. du port de Gijon, auquel il est relié par un chemin de fer. Le bassin des Asturies est vraisemblablement appelé à un grand avenir métallurgique, par suite de la réunion dans les mêmes parages du combustible et du minerai de fer, et aussi de l'existence de riches minerais de zinc en plusieurs points de la côte cantabrique.

Sur le versant sud de la même chaîne, dans les provinces de Léon et de la Castille, se trouvent les deux bassins de Valderueda et de Baruelo, appartenant à la Société du Crédit mobilier espagnol : la Compagnie des Chemins de fer du nord de l'Espagne, qui a relié le second à son réseau trouvera un puissant élément de prospérité dans l'exploitation de ces deux bassins, dont l'un s'étend suivant une zone étroite et l'autre constitue un amas. Plus loin, sur la même ligne, notre petit bassin fran-

çais de Segure a, en quelque sorte, son correspondant de l'autre côté des Pyrénées, non loin de la Méditerranée, dans le bassin de San-Juan de las Abadesas.

Plusieurs lambeaux de terrain houiller ont été également reconnus dans le midi de l'Espagne, entre l'Estramadure et Séville, où ils sont épars. Le plus important, est le bassin d'Espiel et Belmès, qui n'a du reste, point encore été l'objet de recherches : il est situé au nord-ouest de Cordoue et à une trentaine de kilomètres de longueur. Viendraient ensuite le bassin de Villanueva del Rio, sur le versant de la Encarnacion, près du Guadalquivir, où le charbon serait abondant et de qualité supérieure, ceux d'Alanis, entre Llerena et Guadalcanal, et de la partie inférieure de la vallée du Biar, où les couches sont de qualités et de puissance également variables.

Il existe çà et là du lignite en Espagne, particulièrement à Montalban, dans la vallée de l'Ebre.

En 1854, la production totale de l'Espagne en combustibles minéraux n'atteignait pas 2,000,000 quintaux métriques, et la consommation n'excédait pas de beaucoup ce chiffre. Sur presque tous les points, le combustible fait défaut à l'industrie et aux usages domestiques, par suite de l'imperfection des moyens de transport; l'influence des chemins de fer sur le commerce de la houille doit donc être considérable. Depuis la mise en exploitation totale de la ligne d'Alicante, le quintal métrique de houille, qui se payait à Madrid 18 fr. au moins, ne se paye plus que 10 à 11 fr., ce qui est encore excessif.

ITALIE. — *États-Sardes.* — Il y existe à Cadibona, près de la côte de la Méditerranée, une mine assez importante de lignite qui pourrait rendre quelques services à la navigation à vapeur. Elle a été découverte lors de la domination française, puis successivement abandonnée et reprise. Le combustible est pyriteux et terreux; il devrait être lavé et serait alors utilement mélangé avec de la houille de bonne qualité. La Sardaigne s'approvisionne à peu près exclusivement de charbon anglais.

Toscane. — Il y a une trentaine d'années, un dépôt considérable de lignite, ayant les qualités d'une houille médiocre, a été trouvé dans les Maremmes, à Monte-Massi et Monte-Bamboli. Ce charbon, qui a été essayé sur des bateaux à vapeur et dans une usine de Livourne, est collant et donne un coke peu boursouflé, assez compacte; il renferme environ 3 p. 100 de soufre. On connaît également, près de Rocca-Strada, des couches d'un très-beau lignite, mais elles n'y sont point exploitées.

États-Romains. — En 1857, le gouvernement romain a concédé un gîte considérable de lignite de qualité supérieure, situé près de Sogliano, qui aurait pour débouchés naturels les côtes de l'Adriatique, maintenant privées de bois de chauffage et dont les habitants sont obligés de s'approvisionner de combustible sur les côtes de la Dalmatie.

L'Italie renferme encore quelques autres gîtes de lignite sur lesquels il est inutile de s'arrêter.

Grèce. — M. Sauvage, ingénieur des mines, a donné d'intéressants détails sur les gîtes de lignite qui se trouvent dans cette partie de l'Europe et que la disette de bois rend dignes d'attention.

Le gîte de Marko-Poulo, en Morée, non loin des bords du canal de Négrepont, constitue un bassin peu étendu qui est l'objet d'une exploitation irrégulière par petits puits. Le lignite y forme un banc de 3 à 4 mètres d'épaisseur, mais il est très-pyriteux et de médiocre qualité.

A 3 kilomètres de Koumi et à 6 du littoral de la Méditerranée, se trouve, dans une petite vallée environnée de tous côtés par des collines, un autre gîte formant un bassin plus étendu et exploité par le gouvernement. Une couche unique, d'une puissance de 2 à 6 mètres, reposant sur un second lit irrégulier, de faible épaisseur et impur, était en 1858 l'objet de travaux assez importants ; l'extraction annuelle était de 12,500 quintaux métriques environ. Le lignite, assez compacte, pyriteux en quelques points, est en somme d'une bonne qualité ; on l'emploie dans les distilleries locales ; mais son prix de 3 fr. 20 c., par quintal métrique, qu'augmentait beaucoup l'absence de moyens de transport de la mine à Koumi, dont elle n'est séparée cependant que par une distance de quelques kilomètres, en restreignait considérablement l'usage. On distingue deux espèces de ce combustible. L'un est léger et pur, équivaut à 60 p. 100 de son poids de carbone et a un pouvoir calorifique qui est les deux tiers de celui du charbon anglais consommé dans l'archipel grec, où il coûtait assez cher pour qu'il y eût un véritable avantage à développer l'exploitation de Koumi, dans l'intérêt de l'industrie et de la navigation à vapeur. L'autre sorte de lignite est schisteuse et lourde, contient une grande proportion de cendres, n'équivaut qu'à 40 p. 100 de son poids de carbone pur et n'a guère qu'un pouvoir calorifique égal à celui du bois.

Les îles d'Eubée, à Limni, et d'Iliodroma (archipel du Diable) renferment également des gîtes de lignite analogues à celui de Koumi.

Turquie d'Europe. — *Albanie.* — Aux environs de Tyranna, près de la rivière Louri et sur les bords de la mer Adriatique, entre Musetché et Durazzo, des gîtes riches et étendus de charbon de terre ont été récemment reconnus. On a également constaté, aux environs de Delvino et non loin du port d'Agros-Saranta, la présence d'un gîte considérable de lignite favorablement situé pour les transports, qui pourrait, comme les précédents, être utilisé par la marine à vapeur ou au moins par les maréchaux, les forgerons, les serruriers, etc., qui tirent à grands frais leur houille de Corfou.

Roumélie. — Près de Rodosto, ville située à une centaine de kilomètres de Constantinople, on a constaté la présence du lignite.

Ile de Candie. — A deux reprises et à une dizaine d'années d'intervalle, une exploitation de lignite a été commencée dans l'arrondissement de Retimo. La première fois, la mine a été abandonnée à cause de l'abondance des pyrites dans ce charbon, qui s'enflammait spontanément. En 1854, deux couches d'un lignite de bonne qualité ont été rencontrées,

et l'une d'elles a été essayée avec succès à bord d'un bâtiment à vapeur.

Un gîte semblable a été trouvé, en 1856, à la Calamitza; mais il paraît d'assez médiocre qualité.

Russie asiatique. — Des recherches provoquées par le gouvernement russe ont amené, en 1851, la constatation d'un gisement carbonifère situé près de Soukoulog, ville de l'arrondissement d'Ekatherinenbourg; c'est le bassin de la Pichma, dont l'extraction ne s'élève qu'à 60,000 quintaux métriques environ. Le quintal métrique de combustible, consommé en majeure partie dans les forges d'Ekatherinenbourg, dont la prospérité prendrait un grand essor par le voisinage d'un gîte exploité à bon marché, revient au prix élevé de 82 c. Les mines de la Pichma sont livrées aux paysans de la Couronne, dont les travaux sont très-défectueux.

Le terrain houiller occupe une grande étendue de la Sibérie, de nombreux amas de combustible auraient été constatés dans la partie que traversent les branches septentrionales de l'Altaï, entre les chaînes du Salaï et de l'Alatyr, sur les rivages de l'Inoï, du Tom et de ses affluents, aux environs d'Irkoutsk, au delà du lac de Baïkal, le long des rives de la Selenga. Cette richesse minérale reste improductive à cause du petit nombre d'habitants que renferme cette contrée, de l'abondance du combustible végétal et de l'éloignement des régions industrielles.

Aux environs de Tiflis et d'Akhaltsyk, en Géorgie, on a trouvé des indices de lignite.

Turquie d'Asie. — A peu de distance de Constantinople, sur le rivage sud de la mer Noire, se trouve un bassin houiller qui paraît longer la côte sur une centaine de kilomètres, de l'ouest à l'est (de Héraclée à Amasrach), avec une largeur de 70 kilom. environ; cinq couches, d'une puissance de 2 à 4 mètres, y sont en exploitation et donnent une houille de bonne qualité.

Le riche bassin carbonifère d'Héraclée, qui aura nécessairement un jour ou l'autre une grande influence sur l'industrie et par suite sur la civilisation de la Turquie, a été l'objet d'un mémoire développé, qu'ont publié MM. Garella et Huyot. Le travail intéressant de ces deux ingénieurs donne l'idée la plus déplorable des méthodes d'exploitation turques : les houillères offrent un assemblage confus de galeries tracées sans aucun plan et dans des directions quelconques, inclinées de manière à ne pas permettre l'écoulement des eaux de l'intérieur et à permettre au contraire l'introduction des eaux de l'extérieur.

Dans l'origine, les mines d'Héraclée appartenaient au sultan, qui les a divisées en un certain nombre de parts, dont il s'est réservé les deux tiers et dont il a concédé gratuitement l'autre tiers aux principaux fonctionnaires de la Porte.

La houille est amenée au bord de la mer, où des navires la prennent et la transportent à Héraclée, à Constantinople, à Thérapia.

Chine. — On trouve, dans l'ouvrage de M. Taylor et dans les *Annales du commerce extérieur*, quelques détails sur les combustibles minéraux

du Céleste-Empire, qui, suivant les Chinois, renfermeraient un grand et riche bassin houiller, s'étendant du nord au midi sur les dix-huit provinces, et où, dans celles du nord, l'usage du charbon de terre serait aussi répandu qu'en France; la consommation n'est d'ailleurs point évaluée en chiffres. L'art des mines étant peu avancé en Chine, les exploitations ne sont que superficielles et sont arrêtées aussitôt que les eaux deviennent un peu abondantes ou que la présence du grisou est constatée. Les mines les plus riches se trouveraient dans les provinces de Tchich-li, Chann-si et Hou-pèh.

Les capitales des provinces auraient été obligatoirement fondées sur un terrain houiller propre à leur assurer, en cas de blocus ou de guerre, un approvisionnement constant de combustible, auquel il est défendu de toucher en temps de paix. Cette mesure prudente aurait notamment reçu son application lors du premier siége de Canton par les Anglais, pendant lequel auraient été ouvertes les mines situées au nord de cette ville; ce charbon serait impur et très-pyriteux.

Il est certain que les formations carbonifères se rencontrent en Chine avec étendue et puissance tout à la fois ; on y trouve non-seulement les trois catégories (anthracite, houille, lignite) de combustibles minéraux, mais encore les diverses qualités.

Les récits des missionnaires permettent de supposer que ces combustibles ont été connus en Chine bien longtemps avant de l'être dans l'Occident. Ces religieux en parlent dès le huitième siècle.

La houille existe aussi dans l'île de Formose, sur différents points de la côte, qui a été explorée, il y a une dizaine d'années, et dernièrement encore, par les Anglais.

La présence du charbon de terre a tout récemment été constatée, aux environs du poste mandchou Uluss-Samodon, dans les îles de la rive droite de l'Amour.

Japon. — Il résulte des relations publiées à l'occasion du traité conclu par lord Elgin, entre cet empire et la Grande-Bretagne, que le sol du Japon est riche en combustibles minéraux, mais qu'il n'y a d'exploitation qu'à Nangasaki, où sont les plus anciennes mines, à Iakodadi et près de Yedo, c'est-à-dire aux deux extrémités et au centre de l'empire. La houille extraite a jusqu'à présent été pyriteuse et très-impure.

Indes. — Les gîtes houillers de l'Inde passent pour avoir une grande étendue et être faciles à exploiter, mais il faut renoncer à essayer d'en donner une nomenclature, à laquelle M. Taylor consacre plus de vingt pages extrêmement intéressantes. Nous citerons seulement les deux riches bassins houillers qui sont connus dans la province de Bénarès, à quelque distance de la ville de Mirzapour.

L'un est situé dans la vallée du Son, qui se jette dans le Gange un peu au-dessus de Patna; la houille y a une épaisseur de $1^m,30$.

L'autre occupe, dans la vallée de la Damoodah, qui se jette dans le petit Gange tout près de Calcutta, une longueur d'une quarantaine de

kilomètres, à partir du point où le Barakar se jette dans la Damoodah; il est compris entre les villes de Nagore, au nord de la rivière Adji, et de Bancoorah, au sud de la Damoodah; l'épaisseur totale des couches de combustible n'y est pas évaluée à moins de 18 mètres.

Dès 1774, un agent politique du district de Burdwan envoyait 750 quintaux métriques de charbon à l'arsenal de Calcutta. Les mines furent ensuite négligées pendant quarante ans; elles furent reprises en 1815 et donnèrent d'excellents produits, utilisés pour le chauffage domestique, les forges et les chaudières à vapeur de Serampore. En 1826, lors de la guerre des Birmans, d'autres houillères furent ouvertes pour le service des bateaux à vapeur. Elles se sont constamment accrues depuis cette époque.

Ces exploitations ont fourni, en 1831, 40,000 quintaux métriques; en 1836, 100,000 quintaux métriques; en 1841, 560,000 quintaux métriques; en 1846, 650,000 quintaux métriques; en 1851, 1,000,000 quintaux métriques, et en 1856, 1,500,000 quintaux métriques, consommés dans les possessions anglaises de l'Inde.

Cochinchine. — Au nord de Binh-dinh, à 2 kilomètres environ du port Kimbonq, se trouve du lignite qui est parfois analogue à celui de la Provence et offre à quelques égards tous les caractères de la houille. Ce lignite, où la structure du bois est généralement distincte, est friable et d'une combustion difficile.

M. Taylor estime que, si l'on pouvait facilement faire des recherches dans l'Afrique, on y trouverait des combustibles minéraux comme partout ailleurs. Dans l'Afrique tropicale, ils ont été reconnus dans l'intérieur des terres, mais à une trop grande distance de la côte pour pouvoir être utilisés. Des couches de charbon paraissent s'étendre le long de toute la frontière orientale du royaume de Shoa, sans, du reste, y être connues et appréciées par les indigènes. Il s'en trouve sur la côte de l'Abyssinie, dans une situation facile pour les ports d'Aden et de Gad. En 1846, il en a également été découvert dans l'oasis de Ghenne, sur le territoire de la haute Égypte.

Mozambique. — On lit dans deux lettres écrites, en 1858, de la rivière Kongone par le docteur Livingstone : « Nous avons pris à Tete, sur le Zambezi, un tonneau et demi de charbon de terre, le premier qu'on ait tiré de ce sol. La bienveillance des Portugais nous assure un nouvel approvisionnement au retour. » — « A Tete, on a consenti à me laisser prendre du charbon, et en deux ou trois jours j'en ai tiré un tonneau et demi. Le chauffeur dit que cette houille est excellente, quoique recueillie à la surface, dans le banc de Muatize, et malgré l'exposition à l'action de l'air et de l'eau pendant des siècles. M. Thorton, le géologue, croit aussi que cette houille est de qualité supérieure; d'ailleurs elle contient fort peu de soufre. »

M. Taylor prétend qu'il existe du charbon du cap de Bonne-Espérance

au Mozambique; sa présence a été reconnue à quelque distance de Vilimané, établissement portugais de cette région.

Ile de Madagascar. — A la suite des bruits recueillis dans le pays, des officiers des troupes de la marine ont exploré la côte occidentale et y ont trouvé du lignite de bonne qualité, à la pointe d'Angadouka. Une étude géologique a même été faite par ordre du contre-amiral Laguerre et a aussi constaté la présence du même combustible dans la partie est de la baie de Baratoubé : le terrain y était plus riche, mais le lignite était moins pur.

A Angadouka, le lignite, qui se présente en veines nombreuses et minces, est léger, feuilleté, fibreux et compacte parfois. On y distingue la structure du bois et des empreintes de végétaux fossiles. Il paraît peu propre au travail de la forge, mais bon pour la cuisson de la chaux et l'évaporation des liquides.

Dans la petite île voisine de Nossi-Bé, on a reconnu quelques indices du même combustible minéral.

États-Unis. — La richesse extrême de cette vaste république en combustibles minéraux ne correspond actuellement qu'à une extraction de 150,000,000 de quintaux métriques.

500,000 kilomètres carrés de terrain carbonifère, soit les 10/11 de la superficie houillère du monde entier, appartiendraient, dit-on, à l'Amérique et, pour ainsi dire, à la partie nord de ce continent. L'Amérique du Sud ne contiendrait que des bassins de moindre importance.

MM. Ch. Lyell et J. Hall y distinguent deux grandes régions :

1° Région de l'est des Alléghanys, s'étendant de la limite extrême nord de la Pensylvanie jusqu'au centre de l'Alabama. Sa longueur peut être de 1,207 kilomètres, sa largeur maximum de 290, et sa surface de 23,310 kilomètres carrés. Les bassins anthracifères y forment des îlots le long du bord oriental.

2° Région de l'ouest des Alléghanys, dite de l'Illinois, bien qu'elle occupe, indépendamment de la majeure portion de l'État de ce nom, une partie de l'Indiana et du Kentucky, et s'étende dans l'Iowa et le Missouri, sur la rive droite du Mississipi. Sa longueur (du sud-est au nord-est) est de 885 kilomètres, et sa largeur maximum (de l'est à l'ouest) de 644.

Anthracite. — A l'exception de quelques petits bassins secondaires, la Pensylvanie renferme tous les gîtes d'anthracite de l'Amérique du Nord. Sur les 38,850 kilomètres carrés qu'y occupe le terrain carbonifère, 922 appartiennent aux terrains anthracifères et sont compris, à l'est des Alléghanys et à l'ouest des montagnes Bleues, dans la chaîne de Kittatining : des bassins, dirigés uniformément du nord-est au sud-ouest, sont séparés par des chaînes semblablement orientées. On partage ce terrain en trois districts principaux : district septentrional ou du Wyoming, Welkerbarre et lac Ravanna; district du milieu ou du Mahonoy, Shamoken, Lehigh-est, etc.; district méridional ou du Schuylkill; tous

sont arrosés par de grands cours d'eau et des canaux qui desservent les mines nombreuses, riches et actives de cette importante région minérale. La marine à vapeur des Américains est le principal débouché de l'anthracite de Pensylvanie, qui s'allume difficilement, mais brûle facilement et sans fumée. Ce combustible alimente, en outre, la navigation commerciale à vapeur et plus de cent vingt hauts fourneaux pour la fabrication du fer; inaltérable à l'air, ne demandant qu'une disposition de foyer qu'indique l'expérience, il brûle sans qu'il soit nécessaire de recourir à un tirage artificiel.

La première compagnie des mines d'anthracite s'était formée en 1793, et ce ne fut qu'en 1812 que les premières voitures de charbon purent être amenées à grands frais dans Philadelphie, qui en consomma, dès 1822, 100,000 quintaux métriques.

Les progrès de l'extraction de Pensylvanie sont résumés dans le tableau suivant :

1820..... q. m.	3,650	1840..... q. m.	8,643,840
1825.....	34,896	1845.....	12,002,377
1830.....	1,747,340	1850.....	33,211,360
1835.....	5,751,930	1856.....	67,515,420

Tous les cinq ou six ans, la production double. Cette région est vraiment la seule des États-Unis où les mines de combustible soient activement exploitées; elles alimentent à la fois l'intérieur et le littoral. L'anthracite de Pensylvanie arrive par plusieurs voies aux côtes de l'Atlantique, qu'elle est sans doute destinée à approvisionner en majeure partie.

Voici la production des trois grands districts anthraciteux pour les deux années précédentes :

	1856	1857
Région de Schuylkill..... q. m.	33,870,967	30,910,560
— de Lehigh.....	13,736,015	13,996,458
— de Wyoming.....	20,990,692	22,051,782
TOTAUX..... q. m.	68,597,674	66,958,800

Les chiffres qui suivent donnent une appréciation vague de la consommation totale des États-Unis en combustibles minéraux dans les mêmes années :

Semi-anthracite..... q. m.		2,215,266	3,162,432
Houille bitumineuse.	Cumberland..	7,307,184	5,737,250
	Importation..	1,758,239	2,420,031
TOTAUX..... q. m.		11,280,689	11,319,713

N'est pas comprise dans ce dernier chiffre la houille bitumineuse de Richmond, de la Pensylvanie ouest, ni Grand-Ouest, qui procurerait un total de 105 millions de quintaux métriques environ.

Enfin, les célèbres houillères de la Monongahela produiraient annuellement 23,124,089 q. m.

Il existe, dans le Rhode-Island et le Massachussets, quelques couches d'anthracite médiocre, dont l'exploitation a été abandonnée.

Houille. — Indépendamment des bassins houillers que comprennent les deux grandes régions distinguées par MM. Ch. Lyell et J. Hall, on connaît, dans l'Arkansas, un gîte important qui est sans doute le prolongement de celui d'Iowa et du Missouri. En s'avançant vers le sud et vers l'ouest, on trouve d'autres bassins secondaires, isolés ou en relation avec le bassin principal; la houille a également été rencontrée dans le Michigan.

En 1847, la production de houille bitumineuse était déjà de 10,000,000 de quintaux métriques dans la Pensylvanie, provenant principalement du Maryland, où se trouvent des couches de $3^m,50$ à $4^m,50$ de puissance, et consommés à Pittsburg ou expédiés aux ports du Sud.

Lignite. — Des couches de ce combustible spécial sont connues à Brandon, dans le Vermont, à l'ouest des montagnes Rocheuses et sur les côtes de l'océan Pacifique, sur le Missouri supérieur, sur les bords de la Yellow-Stone, aux environs de Richmond et près de la rivière Profonde, dans la Caroline du Nord. Au sud de la rivière James, le bassin de Virginie renferme des couches de lignite de 6 à 12 mètres de puissance; l'extraction annuelle peut y être de 1,500,000 q. m., malgré l'absence de voies de communication.

Les chiffres suivants rendent compte du commerce des combustibles minéraux aux États-Unis de l'Amérique du Nord, en 1858:

Pensylvanie	q. m.	89,337,845
Cumberland		6,532,118
Ohio		22,860,000
Virginie, Kentucky, Tennessee, les Carolines, Géorgie, etc.		30,480,000
TOTAL		149,209,963

L'extraction de l'anthracite figure dans le chiffre de la Pensylvanie pour 68,679,436 q. m.

L'importation étrangère, qui était, en 1844, de 871,423 q. m., est maintenant de 2,640,432. L'exportation à l'étranger accrue, durant ces dix dernières années, de 1,219,827 q. m., est maintenant de 1,324,407. Ces chiffres accusent, par conséquent, une consommation sensiblement égale à la production.

ORÉGON. — L'Orégon renferme d'assez nombreux gîtes de houille, riches, facilement exploitables, donnant de bons produits, et d'où s'est faite pour la Californie la première expédition de combustible minéral extrait dans cette région. Certains gîtes semblent avoir tout à la fois une vaste étendue et une grande puissance; durant ces dernières années, ils ont été successivement abandonnés et repris. Parmi les plus remarquables, figuraient ceux situés près des sources des rivières de Coquille et d'Umpqua.

Californie. — Les Cascades-Rouges sont très-richement pourvues de combustible minéral ; à une dizaine de kilomètres de Benicia, sur le détroit de Carquinez, il en existe un gîte qui se rattacherait à tout un système houiller environnant la baie de San-Francisco.

Les gîtes de charbon de terre auraient été constatés sur divers points de la Californie, en plus grand nombre peut-être que dans l'Orégon, mais donneraient des produits de qualité inférieure. Les principaux sont situés près de la rivière de la Plume, au-dessus de Marysville, à Sancelito, à Santa-Clara, près du San-Joaquin, au-dessus de Stockton, dans le sud, à Pulgas, près de San-Diego, dans la vallée des Deux-Rochers, près de Petaluma, etc. A l'exception des deux premiers, ces gîtes ne présenteraient pas d'analogie avec ceux de l'Orégon. L'absence de voies de communication quelconques, le prix élevé de la main-d'œuvre, l'insuffisance des capitaux qui ont été consacrés aux premières entreprises, n'ont pas encore permis que des exploitations houillères soient créées en Californie.

La présence du combustible fossile a été simplement constatée dans le Nouveau-Mexique et au Texas. Il n'en est pas encore de même du Centre-Amérique, où on passera, du reste, bientôt des conjectures à une certitude, en raison des explorations qui sont tentées dans ces parages.

Nouvelle-Bretagne. — Le terrain carbonifère occuperait dans cette colonie, suivant M. Logan, une surface supérieure à 80,000 kilomètres carrés, qui s'étend surtout dans le Nouveau-Brunswick, puis dans la Nouvelle-Écosse, en un mot, dans toute la partie sud du golfe Saint-Laurent. L'île de Terre-Neuve présenterait également une grande superficie de terrain houiller. Il est regrettable que les gîtes de combustible ne répondent pas à cette magnifique apparence et soient généralement pauvres. Cependant à l'île du Cap-Breton, les houillères ont créé une ville du nom significatif de Sidney-la-Mine.

Vénézuéla. — On connaît des exploitations de combustible minéral dans chacune des provinces suivantes de cette république : Aragua, Carabobo, Coro, Maracaïbo, Merida, Barcelone, Cumana et Guyane.

Brésil. — Sauf pour l'or et les diamants, l'industrie minérale est complétement négligée dans cet État, et on n'a encore fait que peu attention aux gisements de charbon de terre qu'il paraît renfermer. Dans la province de Rio-Grande, une houillère, exploitée près de Herval, à l'extrême frontière sud du Brésil, a donné des produits de qualité médiocre ; en 1855, on a découvert de nouveaux gisements de charbon sur la rive gauche d'un petit affluent du Incuhy, qui alimentent les bateaux à vapeur faisant le service de la poste entre Rio de Janeiro et cette province; quelques explorations infructueuses ont été faites dans les provinces de Saint-Paul et de Rio de Janeiro. Dans celle de Bahia, on a constaté la présence de l'anthracite et d'un lignite schisteux.

Pérou. — La découverte du charbon de terre y date de 1816, époque de l'introduction des machines à vapeur dans ce pays ; elle aurait été

faite à quelques kilomètres du Cerro del Pasco, dans le département de Junin, et aurait permis de combattre les rigueurs du climat de cette région, qui est située à 4,352 mètres au-dessus du niveau de la mer. Le bassin carbonifère y est étendu et riche ; la houille, propre à la forge, donne beaucoup de flamme et contient peu de cendres.

Le charbon de terre est connu en plusieurs points de la Cordillère, notamment dans la Quebrada de Murco (province d'Arequipa), où il est exploité depuis plusieurs années; il est transporté jusqu'à Arequipa, dont les houillères sont distantes d'une soixantaine de kilomètres, et où il est employé par les forgerons.

Au sud du village de Castro-Vireyna, à la partie supérieure d'une montagne assez élevée, située sur la rive gauche du torrent qui descend du lac de San-Francisco, on a constaté la présence de deux couches d'un combustible terreux de mauvaise qualité, d'une puissance de 1 mètre, et séparées par quelques mètres de terrain stérile.

Un combustible également mauvais, trouvé près de Santa-Anna, a été employé au chauffage d'une machine à vapeur installée à Astuhuaraca.

Enfin, près du port de Callao, dans l'île de San-Lorenzo, la présence du charbon de terre a été constatée, mais le gîte n'a point paru exploitable.

Chili.—Le terrain carbonifère de Concepcion a une puissance qui n'est point encore connue, les couches de lignite exploitées jusqu'à ce jour y étant situées près de la surface : elles se trouvent près de la ville de Talcahuano, et sur la côte de Colcura, dans la partie inférieure du terrain tertiaire.

Dans la mine de Talcahuano, on exploite deux couches de 1 mètre de puissance chacune, séparées par 5 mètres de grès, d'allure très-irrégulière, donnant un combustible médiocre, très-bitumineux et ne s'agglomérant pas à la carbonisation. On l'utilise pour le service des bateaux à vapeur qui naviguent entre le Chili, la Bolivie et le Pérou, en le mélangeant toutefois avec de la houille grasse venue d'Angleterre.

Une exploration faite dans le voisinage, par une compagnie anglaise de bateaux à vapeur de l'océan Pacifique, n'a amené que la découverte d'un combustible impur, pyriteux, s'enflammant spontanément, en lits très-minces et se divisant naturellement en petits morceaux, ce qui lui a fait donner par les mineurs du pays le nom de *carboncillo*.

Deux autres exploitations ont encore été ouvertes dans la baie de Talcahuano, près de Penco et de Lirquen, mais n'ont pas été fructueuses.

La mine de Las Tierras coloradas sur les bords du Rio Andalien, entre la baie de Talcahuano et Concepcion, est exploitée avec activité pour le même service de bateaux à vapeur. La couche unique de lignite y est assez régulière et a une puissance de 1 mètre au plus; elle donne un charbon cassant et friable, qui ne contient qu'une proportion de 1 à 2 p. 100 de cendres, fournit beaucoup de goudron à la distillation et brûle facilement avec une longue flamme.

Les trois mines plus importantes de Colcura, Lota et Lotilla, sont situées sur le bord de la mer, au sud du Bio-Bio, à une trentaine de kilomètres de l'embouchure de cette rivière. Dans la première, deux couches principales sont exploitées; les travaux de la seconde, en activité depuis 1843 seulement, sont plus développés et plus réguliers; ils n'ont pour objet qu'une seule couche, dont la puissance dépasse parfois 1 mètre.

Le lignite a encore été reconnu sur les côtes de Valdivia et de l'île de Chiloé, ainsi qu'au détroit de Magellan.

La houille anglaise, bien que beaucoup plus chère que le lignite du sud du Chili, lui est préférée pour la fonte des métaux.

Iles Philippines. — Des gisements considérables de charbon de terre ont été, il y a quelques années, découverts dans l'île de Cébu, et le gouvernement espagnol s'est occupé d'y établir des exploitations; la difficulté est de trouver des ouvriers pour les mines. Ce combustible, essayé dans les foyers de bâtiments à vapeur, a paru de nature à pouvoir y être employé avantageusement, bien que beaucoup trop gras pour l'usage de la grille. En effet, dans ces parages, la houille venue de Bornéo coûte si cher, qu'elle rend impossible l'établissement d'un service régulier entre Manille et certains ports en relation avec ceux de l'Europe ou de l'Amérique.

Ile de Bornéo. — Gîtes importants d'une houille de bonne qualité pour le chauffage des chaudières à vapeur. Depuis plusieurs années déjà, on exploite avec succès des mines découvertes à Pengaran, dans le Banjermessing, où la marine néerlandaise s'approvisionne de combustible. Il existe à Sarawak une couche de houille très-puissante, facilement et économiquement exploitable.

Iles Moluques. — Le gouvernement général des Indes néerlandaises s'occupe de l'exploitation des mines de houille situées près de Bachiau.

Nouvelle-Calédonie. — L'existence de bassins houillers y est maintenant hors de doute, d'après les indications fournies par la reconnaissance de cette île : on y extrait du charbon de terre depuis 1854, dans la baie de Moraré; mais on l'a cherché en vain près du havre Balade.

Australie. — Dans les Nouvelles-Galles du Sud, on exploite, depuis une dizaine d'années, des mines d'une houille très-pyriteuse et trop collante pour être avantageusement brûlée sur des grilles. La production a été :

1849.....	q. m. 493,000	1853.....	q. m. 100,000
1850.....	724,000	1854.....	1,180,000
1851.....	680,000	1855.....	1,400,000
1852.....	679,000	1856.....	2,000,000

En 1855, l'importation anglaise n'avait été que de 26,000 q. m.

Ile de Van Diémen. — On y a récemment découvert une couche épaisse de houille, à Fingel, point situé sur la côte, à 115 kilom. de la ville de Launceston.

Une constatation analogue paraît avoir été faite dans la NOUVELLE-ZÉLANDE, près de Vaikato ; il y existe du lignite sur les bords du Tamaki.

Il existe dans le commerce, sous le nom d'*agglomérés*, de *pérats artificiels*, *briquettes*, *patent fuel*, une espèce de charbon qui se fabrique en mélangeant soit des houilles grasses et maigres en proportions convenables, soit des menus pulvérulents avec des matières goudronneuses que fournit la fabrication du gaz d'éclairage, en les comprimant fortement dans des moules, et souvent même en les chauffant au rouge sombre pour les durcir. Voici deux analyses de briquettes provenant du bassin de Charleroy, où cette fabrication a pris dans ces dernières années un grand développement. Dans la première, la briquette a été cuite, dans la seconde elle est crue; dans les deux, la composition est analogue aux houilles qui ont servi à leur fabrication.

HYDROGÈNE.	CARBONE.	OXYGÈNE ET AZOTE.	CENDRES.	POUVOIR CALORIFIQUE.
4,12	84,92	5,36	5,60	7362
4,01	82,74	5,05	8,20	7289

(M. DE MARSILLY.)

Les analyses suivantes ont été faites à l'École des mineurs de Saint-Étienne :

	AGGLOMÉRÉS DE MENU (GRAS OU MAIGRE).					MÉLANGE de charbon gras et maigre.	MÉLANGE de charbon gras et d'anthracite de La Mure.	AGGLOMÉRÉS d'anthracite de La Mure.	MÉLANGE de charbon gras et maigre.
Matièr. volatiles.	30,00	24,00	18,50	25,00	22,90	23,00	12,00	9,00	23,20
Charbon.....	70,00	76,00	81,50	60,00	59,75	77,00	88,00	91,00	60,67
Cendres.....	»	»	»	15,00	17,35	»	»	»	16,13
TOTAUX....	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100.00

Les combustibles artificiels sont obtenus sous la forme de solides réguliers. Ils offrent réellement tous les avantages de la houille en gros morceaux, et sont d'un bon usage au point de vue de la production de vapeur; ils ont seulement l'inconvénient de répandre en brûlant une

odeur désagréable. Ils conviennent particulièrement pour la navigation à vapeur, parce que leur chargement est d'un facile arrimage.

On vend, sous le nom de *coke d'anthracite*, un mélange intime de 1 partie de houille grasse et 2 parties d'anthracite. Ce mélange, soumis à l'action d'une forte chaleur, donne un produit homogène bien aggluti né et très-propre aux usages industriels, si le prix n'y fait pas obstacle.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

Le carbone se combine avec l'oxygène dans les proportions suivantes :

Oxyde de carbone..... = CO ;
Acide carbonique..... = CO^2 ;
Acide oxalique..... = C^2O^3,HO ;
Acide mésoxalique..... = C^3O^4 ;
Acide rhodizonique..... = C^7O^7,3HO ;
Acide croconique..... = C^5O^4,HO ;
Acide mellitique..... = C^4O^3,HO ;
Acide pyromellitique..... = C^5O^3,HO.

OXYDE DE CARBONE. CO.

C.....	75,00	42,85	2 vol.
O.....	100,00	57,15	1 vol.
	175,00	100,00	Éq. en vol. 2 vol.

HISTORIQUE.

Ce gaz a été découvert par Lassonne en 1781, et par Priestley en 1800 ; sa véritable nature fut établie par Woodhouse, et plus tard par Clément et Desormes.

PROPRIÉTÉS.

L'oxyde de carbone est un gaz incolore, insipide, inodore, d'une densité égale à 0,967 (M. Wrede), ou 0,957 (M. Cruikshank), complétement neutre, et à peine soluble dans l'eau. Suivant de Saussure, elle en absorbe 1/16 de son volume, suivant Dalton 1/27 et d'après Davy 1/50.

Il est combustible et brûle avec une flamme bleue caractéristique, en produisant de l'acide carbonique :

$$CO + O = CO^2.$$

Un litre de gaz oxyde de carbone dégage en brûlant, 2358 unités de chaleur. (M. Grassi.)

On a cru pendant longtemps que l'oxyde de carbone n'exerçait que peu d'action sur l'économie animale, mais les recherches de M. Leblanc démontrent au contraire que ce gaz est très-délétère et qu'une atmosphère qui contient 1/100 d'oxyde de carbone devient mortelle pour un oiseau, tandis qu'il pourrait vivre dans une atmosphère contenant 1/25 d'acide carbonique.

Ce fait est important pour l'hygiène ; en effet, l'oxyde de carbone prend naissance dans les foyers toutes les fois que le charbon s'y trouve en grand excès, et si les produits de la combustion viennent à s'introduire dans une pièce, soit par des conduits de calorifères en mauvais état, soit parce que la clef d'un poêle aurait été fermée, l'oxyde de carbone produit des maux de tête, des vertiges, et un commencement d'asphyxie que l'on attribuait jusqu'à présent à tort à l'acide carbonique.

Le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'ammoniaque, et en général les sels de cuivre au minimum, absorbent rapidement l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone et le protochlorure de cuivre peuvent former une combinaison cristalline contenant de l'eau de cristallisation.

(M. Berthelot.)

L'oxygène peut, sous l'influence de la chaleur, transformer facilement l'oxyde de carbone en acide carbonique. L'étincelle électrique peut également transformer en acide carbonique un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone; mais la combinaison ne s'effectue pas toujours complétement, parce que l'étincelle électrique décompose l'acide carbonique. Un fil de platine chauffé à 300°, de l'éponge de platine à la température ordinaire opèrent également la combustion de l'oxyde de carbone dans l'oxygène. Dans un pareil mélange le noir de platine devient incandescent. Plusieurs oxydes sont réduits par l'oxyde de carbone ; c'est principalement sur cette propriété que repose la métallurgie du fer. Les oxydes qui sont réduits par l'hydrogène, le sont généralement par l'oxyde de carbone dans les mêmes circonstances. L'oxyde de carbone décompose également un grand nombre d'oxysels à cause de son affinité pour l'oxygène. C'est ainsi qu'il transforme le sulfate de chaux, le sulfate de baryte et le sulfate de potasse en sulfures, à une température rouge, en passant à l'état d'acide carbonique :

$$4CO + CaO,SO^3 = 4CO^2 + CaS.$$

L'oxyde de carbone décompose le bisulfate de potasse, l'excès d'acide sulfurique est transformé en acide sulfureux et il se produit de l'acide carbonique.

$$CO + KO(SO^3)^2 = KO,SO^3 + SO^2 + CO^2.$$

Le potassium maintenu en fusion se combine avec l'oxyde de carbone, et donne une masse noire qui s'enflamme au contact de l'air.

(M. Liebig.)

L'oxyde de carbone réduit à froid la dissolution du chlorure d'or. Cette réaction peut servir quelquefois à reconnaître l'oxyde de carbone. (M. Levol.)

Lorsqu'on expose à l'action de la radiation solaire un volume de chlore, mêlé d'un égal volume d'oxyde de carbone, le mélange diminue de moitié, et il se forme un gaz particulier qui a reçu le nom d'*acide chloroxycarbonique* ou *gaz phosgène*.

Ce composé, découvert par H. Davy, a pour densité 3,438, sa formule est COCl; elle représente 2 volumes de chlore et 2 volumes d'oxyde de carbone condensés en 2 volumes : en effet, la densité du chlore 2,44, ajoutée à la densité de l'oxyde de carbone 0,967, donne le nombre 3,407 qui est sensiblement égal à la densité de l'acide chloroxycarbonique.

On peut considérer ce corps comme de l'acide carbonique dans lequel un équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent de chlore.

L'acide chloroxycarbonique est décomposé par l'eau, et transformé en acide carbonique et acide chlorhydrique :

$$COCl + HO = CO^2 + HCl.$$

Le gaz chloroxycarbonique n'est pas décomposé par l'étincelle électrique, même quand il est mêlé à l'oxygène ou à l'hydrogène. Il se combine avec quatre fois son volume de gaz ammoniac, en produisant un corps blanc volatil, qu'une petite quantité d'eau décompose en chlorhydrate et en carbonate d'ammoniaque avec dégagement de gaz ammoniac.

L'antimoine, l'arsenic, décomposent l'acide chloroxycarbonique, s'emparent du chlore qu'il contient et régénèrent l'oxyde de carbone.

En agissant sur les oxydes, l'acide chloroxycarbonique donne naissance à des chlorures et à des carbonates :

$$2MO + COCl = MCl + MO,CO^2;$$

avec les métaux il forme de l'oxyde de carbone et des chlorures métalliques.

Un mélange de gaz chloroxycarbonique et de gaz ammoniac donne naissance à du chlorhydrate d'ammoniaque et à de la *carbamide*.

Berzelius considérait l'acide chloroxycarbonique comme une combinaison d'acide carbonique et d'un chlorure de carbone CCl^2 correspondant à l'acide carbonique :

$$(COCl)^2 = CCl^2,CO^2.$$

De là le nom d'*aci-chloride carbonique* que Berzelius a donné à ce composé.

On peut obtenir de l'acide chloroxycarbonique en faisant passer rapidement un courant d'oxyde de carbone dans du perchlorure d'antimoine, mais le produit préparé ainsi retient ordinairement de l'oxyde de carbone libre. (M. Hofmann.)

ANALYSE DE L'OXYDE DE CARBONE.

Cette analyse est fondée sur la propriété que possède l'oxyde de carbone d'être transformé par l'oxygène, sous l'influence de l'étincelle électrique (*fig.* 394), en acide carbonique dont la composition est connue.

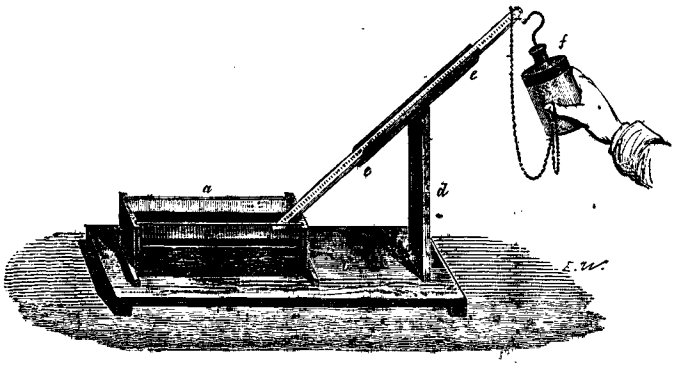


Fig. 394.

ab, cuve à mercure reposant sur la planche *c*; — *d*, montant en bois, soutenant la rigole *ee*, dans laquelle se trouve le tube à combustion; — *f*, bouteille de Leyde.

1 volume d'oxyde de carbone exige donc, pour être transformé en acide carbonique, 1/2 volume d'oxygène, et donne naissance à 1 volume d'acide carbonique.

On sait que l'acide carbonique contient un volume d'oxygène égal au sien ; 1 volume d'oxyde de carbone ne contient donc que 1/2 volume d'oxygène.

Si l'on retranche de la densité de l'oxyde de carbone la demi-densité de l'oxygène, le reste représente la quantité de carbone unie à ce dernier gaz :

0,96700 densité de l'oxyde de carbone;
0,55284 demi-densité de l'oxygène;

0,41416 quantité de carbone contenue dans 1 volume d'oxyde de carbone.

Ce nombre 0,41416 représente, par hypothèse, 1 volume de vapeur de carbone : donc 1 volume d'oxyde de carbone est formé de 1 volume de vapeur de carbone et de 1/2 volume d'oxygène.

La formule CO correspond à 2 volumes de ce gaz.

PRÉPARATION.

Les oxydes difficiles à réduire donnent de l'oxyde de carbone lorsqu'on les chauffe avec du charbon; tandis que les oxydes qui sont d'une réduction facile produisent de l'acide carbonique. En se fondant sur cette

observation, on peut préparer l'oxyde de carbone en chauffant au rouge, dans une cornue de grès (*fig.* 396), un mélange de charbon et d'oxyde de zinc :

$$ZnO + C = CO + Zn.$$

C'est même ainsi que Priestley a fait la découverte de ce gaz.

L'oxyde de carbone se forme dans les foyers lorsque l'air ne s'y trouve pas en excès; la flamme bleue que l'on observe souvent à la partie supérieure d'un fourneau recouvert de son dôme, provient en grande partie de la combustion de l'oxyde de carbone.

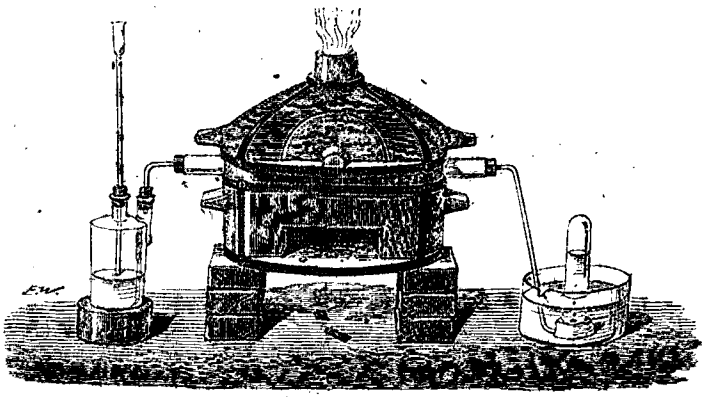


Fig. 395.

On peut préparer facilement l'oxyde de carbone en faisant passer un courant d'acide carbonique sur des charbons chauffés au rouge dans un tube de porcelaine (*fig.* 395). La réaction est exprimée par la formule suivante :

$$CO^2 + C = 2CO.$$

Il est à remarquer que dans cette réaction l'acide carbonique double de volume en se changeant en oxyde de carbone. En effet, CO^2 représente 2 volumes, et 2CO, 4 volumes. Cette transformation de l'acide carbonique, qui est un gaz non inflammable, en oxyde de carbone, gaz combustible, est utilisée dans les arts métallurgiques.

On produit encore de l'oxyde de carbone en chauffant au rouge du carbonate de chaux ou de baryte avec un excès de charbon ou de fer :

$$CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO.$$

On opère en général sur un mélange de 9 parties de craie et 1 partie de charbon.

Le mélange est introduit dans une cornue de grès A (*fig.* 396), chauffée dans le fourneau à réverbère BCD. Le col de la cornue porte un tube

abducteur E, auquel est soudé un tube de sûreté HH. L'oxyde de carbone qui se dégage par le tube E est reçu dans l'éprouvette F, sur la cuve à eau G.

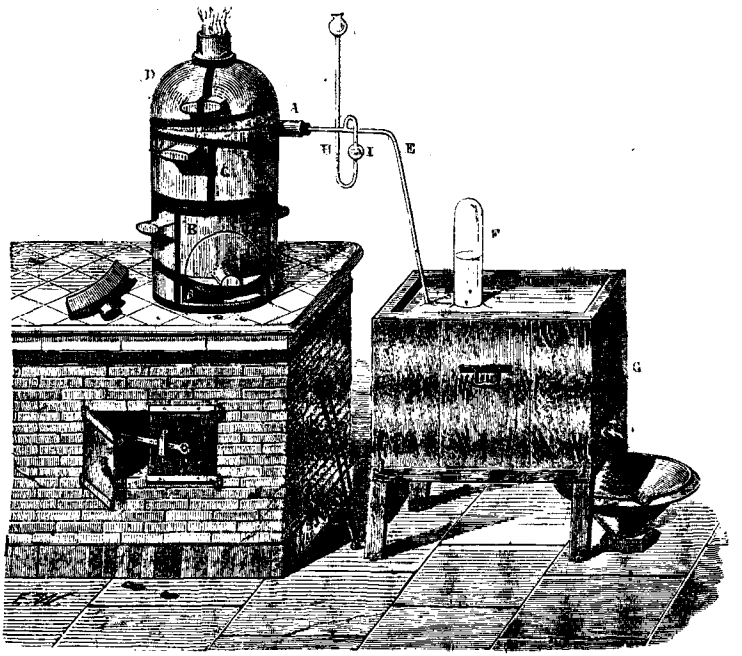


Fig. 396.

Le procédé que l'on emploie ordinairement dans les laboratoires pour préparer l'oxyde de carbone, consiste à décomposer dans un ballon A l'acide oxalique cristallisé ou le bi-oxalate de potasse (sel d'oseille) par un excès d'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 397). On prend 1 partie de sel d'oseille ou d'acide oxalique et 5 parties d'acide sulfurique concentré :

$$C^2O^3,3HO + SO^3,HO = SO^3,4HO + CO + CO^2.$$

L'acide oxalique ne peut exister à l'état anhydre ; quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré qui tend à le déshydrater, il se décompose en CO + CO^2, c'est-à-dire en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On absorbe l'acide carbonique avec une dissolution de potasse contenue dans le flacon B, l'oxyde de carbone parfaitement pur est recueilli sur la cuve dans l'éprouvette C. Un semblable lavage est nécessaire dans la plupart des cas où l'on prépare

l'oxyde de carbone, parce qu'il est rare qu'il se forme sans être mêlé d'acide carbonique.

Dans cette préparation on peut remplacer l'acide oxalique par le sucre; on opère sur un mélange de 4 parties d'acide sulfurique concentré et

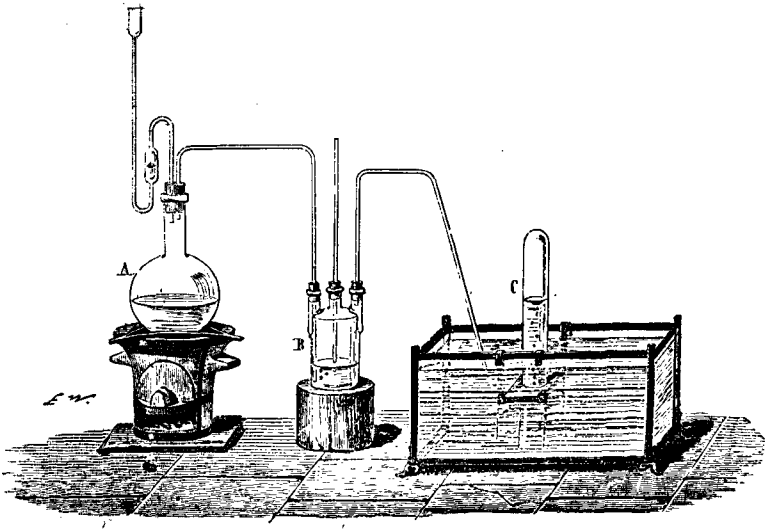


Fig. 397.

d'une partie de sucre de canne; il suffit de chauffer très-modérément. (M. Filhol.)

Le ferrocyanure de potassium chauffé avec 8 ou 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré fournit une grande quantité d'oxyde de carbone pur; 15 grammes de ferrocyanure de potassium dégagent au moins 8 mètres cubes d'oxyde de carbone qui ne trouble pas l'eau de chaux. (M. Forster.)

DOSAGE.

L'oxyde de carbone peut se doser :

1° En l'absorbant par le protochlorure de cuivre, en ayant soin de saturer préalablement les vapeurs d'acide chlorhydrique par une balle de potasse. Si le mélange gazeux contient de l'acide carbonique et de l'oxygène, le premier doit être enlevé par la potasse et le second par le pyrogallate de potasse;

2° En faisant passer l'étincelle électrique dans le gaz à analyser, mélangé à un excès d'oxygène, puis absorbant par la potasse caustique l'acide carbonique produit.

Pour faire cette expérience, 100 volumes de gaz oxyde de carbone et

100 volumes d'oxygène sont introduits dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 398). En faisant passer l'étincelle électrique, il y a contraction, le mélange gazeux se réduit à 150 volumes ; en absorbant par la potasse

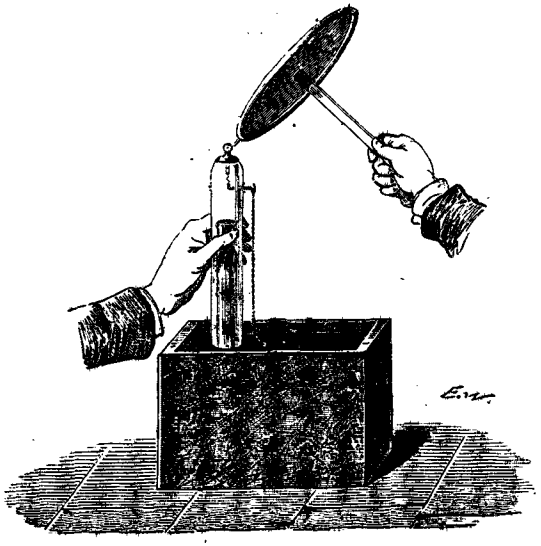


Fig. 398.

l'acide carbonique produit, il ne reste plus que 50 volumes d'oxygène pur.

ACIDE CARBONIQUE: CO^2.

C.....	75,00	27,27	2 vol.
O^2.....	200,00	72,73	2 vol.
	275,00	100,00	Éq. en vol. 2 vol.

HISTORIQUE.

La découverte de l'acide carbonique remonte au seizième siècle ; ce gaz est le premier que les anciens chimistes aient appris à distinguer de l'air atmosphérique.

Paracelse et Van Helmont reconnurent que les pierres calcaires laissent dégager par la calcination un *air* particulier qu'ils appelèrent *acide crayeux* ou *gaz sylvestre*. De plus, Van Helmont constata que ce même acide se produit dans la fermentation des liquides sucrés, dans la combustion du charbon, et se rencontre dans certaines excavations naturelles, telles que la *Grotte du Chien* dans les environs de Naples.

Hales, au dix-septième siècle, démontra que l'acide carbonique entre

pour une proportion considérable dans la composition des pierres calcaires, et Black, dans le siècle suivant, prouva que l'acide carbonique produit par la combustion et la fermentation est absorbé par les alcalis, les neutralise, et qu'après cette absorption les alcalis font effervescence avec les acides.

Priestley, à la fin du siècle dernier, reconnut l'existence de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique, et Lavoisier, en 1775, établit la composition de ce gaz, en démontrant par la synthèse qu'il est formé d'oxygène et de carbone. Lavoisier entreprit même de fixer les rapports de ses deux éléments en brûlant un poids connu de charbon dans un excès d'oxygène et en pesant l'acide carbonique obtenu, après l'avoir absorbé dans une série de flacons remplis de potasse caustique. Il trouva que l'acide carbonique était formé de 28 de carbone, et de 72 d'oxygène.

Après Lavoisier, Berzelius évalua la proportion du carbone contenu dans l'acide carbonique à 27,65.

Enfin, MM. Dumas et Stas établirent la composition de l'acide carbonique par une méthode dont la précision ne laisse plus rien à désirer; ils démontrèrent que ce gaz contient pour 100 parties 27,27 de carbone.

Nous avons à examiner l'acide carbonique sous trois états, *gazeux*, *liquide* et *solide*.

ACIDE CARBONIQUE GAZEUX.

L'acide carbonique gazeux est incolore, d'une saveur à peine sensible et légèrement aigre, d'une odeur très-faible et un peu piquante; sa densité est 1,5290 (M. Regnault). Ce gaz est impropre à la combustion et à la respiration, l'air devient irrespirable lorsqu'il en contient de 1/5 à 1/4 (Seguin); son action paraît s'exercer sur le système nerveux; un oiseau mis plein de vie sous une cloche d'air atmosphérique, ne tarde pas à succomber si l'on y introduit une certaine quantité d'acide carbonique. Il rougit la teinture bleue de tournesol, à la manière des acides faibles, en lui donnant une nuance vineuse, qui disparaît par l'exposition à l'air ou par l'ébullition de la liqueur. L'acide carbonique comprimé à 2 atmosphères dans un vase contenant de la teinture de tournesol lui communique une teinte *pelure d'oignon*, comme l'acide sulfurique. (M. Malaguti.)

La chaleur la plus forte n'altère pas l'acide carbonique gazeux, qui toutefois est décomposé par une série d'étincelles électriques en oxygène et en oxyde de carbone; phénomène d'autant plus singulier que, sous l'influence de l'étincelle électrique, l'oxygène et l'oxyde de carbone s'unissent et se changent en acide carbonique. On remarque pourtant que l'acide carbonique n'est jamais décomposé complétement par l'électricité.

Le soufre, l'azote, le chlore et l'iode, sont sans action sur l'acide

carbonique libre; mais l'hydrogène et le carbone le décomposent à une température élevée, lui enlèvent la moitié de son oxygène et le ramènent à l'état d'oxyde de carbone; l'hydrogène forme de l'eau; le carbone se transforme en oxyde de carbone.

Plusieurs métaux décomposent l'acide carbonique. Les uns, tels que le fer, le zinc, le manganèse, n'enlèvent à cet acide que la moitié de son oxygène; les autres, comme le potassium et le sodium, le décomposent entièrement, en séparent le carbone et se convertissent en oxydes.

La densité de l'acide carbonique étant très-considérable, on peut transvaser ce gaz d'une éprouvette dans une autre aussi facilement qu'un liquide (*fig.* 399). Elle permet du reste d'expliquer plusieurs phénomènes curieux: ainsi, à Pouzzoles, près de Naples, dans la Grotte du Chien, on voit périr en peu d'instants les animaux de petite taille, tandis que les hommes peuvent y rester sans danger : les couches d'acide carbonique contenues dans l'intérieur de la grotte ne s'élevant pas au-dessus de 1m,50, les animaux sont asphyxiés, sans que l'homme se trouve gêné dans sa respiration.

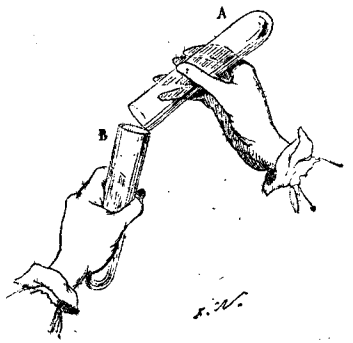


Fig. 399.

On reproduit le phénomène de la grotte de Pouzzoles, en plongeant dans une éprouvette remplie d'acide carbonique un cylindre plein ou une éprouvette plus petite. De cette manière, on fait sortir de l'éprouvette un certain volume d'acide carbonique, que remplace un égal volume d'air lorsqu'on retire le cylindre. Il se forme ainsi deux atmosphères différentes, l'une d'air, l'autre d'acide carbonique, lesquelles ne se mêlent qu'au bout d'un certain temps; une bougie brûle dans la première, et s'éteint dans la seconde. Une bougie allumée, placée au fond d'une éprouvette remplie d'air, ne tarde pas à s'éteindre (*fig.* 400), si l'on incline au-dessus une éprouvette pleine d'acide carbonique.

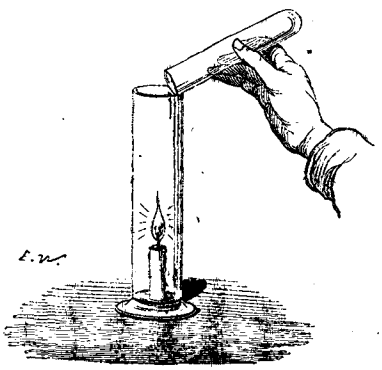


Fig. 400.

L'acide carbonique peut occasionner des asphyxies dans des cas qui ne sont malheureusement pas assez connus : ainsi, une cuve, remplie de jus de raisin en fermentation, placée à l'entrée d'une cave, peut dégager un volume d'acide carbonique assez considérable pour

asphyxier les personnes qui se trouveraient dans l'intérieur de la cave.

En pareil cas, si l'on avait à retirer d'un endroit souterrain une personne atteinte d'asphyxie, on devrait avant d'y pénétrer, y injecter de l'eau ammoniacale qui, en s'emparant de l'acide carbonique, en neutraliserait l'action sur l'économie. Les caves des environs de Paris, certains puits et autres excavations, se remplissent souvent d'acide carbonique, provenant surtout de matières organiques en décomposition.

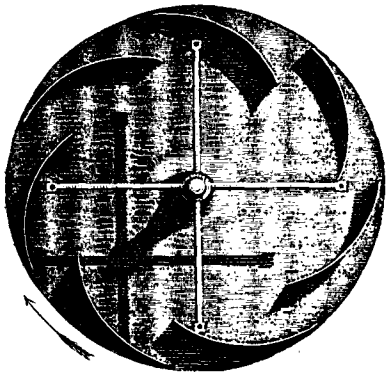


Fig. 401.

On se sert quelquefois d'un ventilateur pour aspirer l'air d'un puits de mine, afin de déterminer le courant nécessaire à l'aérage de la mine. Pour cela, on installe l'appareil à l'orifice même du puits, ou bien à l'orifice d'un large conduit qui est mis en communication avec ce puits, et l'on fait en sorte que l'air du puits se rende librement vers le centre du ventilateur, tandis que sa circonférence est ouverte de toutes parts dans l'atmosphère. Les figures 401 et 402 représentent un ventilateur de ce genre, dont la disposition a été indiquée par M. Combes. Les palettes sont courbes et dirigées en sens contraire du mouvement qu'on leur donne. Cette forme des palettes a pour objet de faire en sorte que l'air n'ait qu'une faible vitesse, au moment où il est abandonné dans l'atmosphère par la machine; l'air glissant sur les palettes en sens contraire du sens dans lequel elles se meuvent, sa vitesse absolue, après sa sortie de la machine, ne sera que la différence entre la vitesse du ventilateur et sa vitesse propre sur les palettes. Les palettes ne sont pas portées par des bras fixés à l'arbre central; elles sont adaptées à un disque circulaire qui forme la face du ventilateur opposée à celle par laquelle l'air est aspiré de l'intérieur de la mine : ce disque est fixé à l'arbre, et tourne avec lui en entraî-

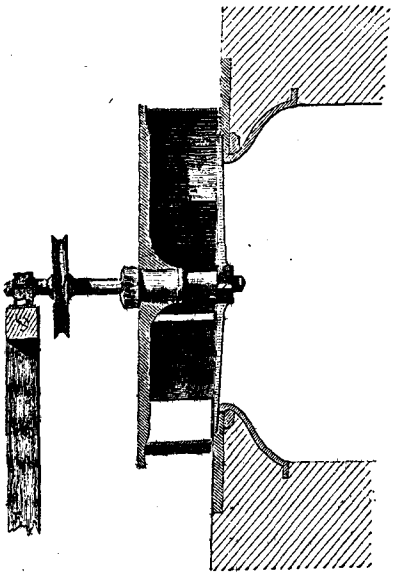


Fig. 402.

nant les palettes. On se sert également du *ventilateur de Desaguiller* (*fig.* 403) pour aérer les caves. Cet appareil est formé d'un tambour,

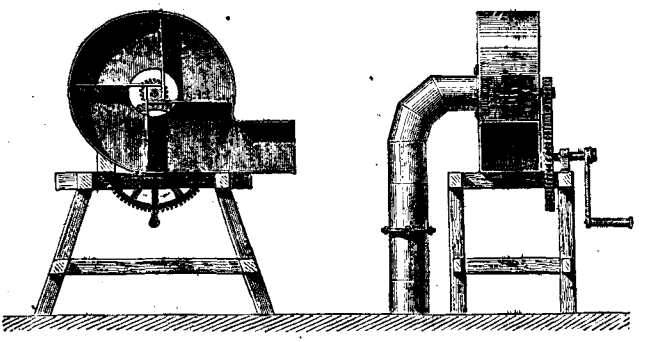


Fig. 403.

dans l'intérieur duquel se trouvent des palettes dirigées en sens contraire du mouvement qu'on leur donne et qui attirent l'air de la cave et le répandent à l'extérieur avec une force proportionnelle à la vitesse imprimée. Une roue dentée permet d'accélérer le mouvement de ce ventilateur qu'un seul homme ne peut pas faire mouvoir régulièrement pendant plus de dix minutes ; aussi il est nécessaire de mettre des remplaçants afin d'éviter des interruptions.

L'eau dissout environ son volume d'acide carbonique à la pression ordinaire; mais cette solubilité augmente considérablement avec la pression : en comprimant un mélange d'eau et d'acide carbonique, on obtient facilement un liquide contenant 5 ou 6 fois son volume d'acide carbonique. Cette compression du mélange d'acide carbonique et d'eau est employée pour la préparation des eaux dites *gazeuses*, et, en particulier, de l'eau de Seltz artificielle.

Les eaux gazeuses se font par deux procédés différents : le premier est un système de fabrication continue, dans lequel une pompe aspirante et foulante vient puiser, dans des réservoirs séparés, l'eau et l'acide carbonique pour les refouler ensuite, dans un appareil fermé, sous une pression de 4 à 6 atmosphères.

Le second procédé est un système de fabrication intermittente, dans lequel l'acide carbonique est produit dans l'appareil même où doit se faire la saturation, et se dissout dans l'eau en raison de la pression qu'il exerce sur ce liquide.

Dans les deux cas, l'acide carbonique s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur la craie; il se forme de l'acide carbonique et du sulfate de chaux. Comme ce dernier sel est très-peu soluble dans l'eau, il viendrait se déposer bientôt à la surface du carbonate de chaux, en le préservant de l'action de l'acide sulfurique : il est donc indispensable d'agiter de temps en temps le mélange.

L'acide carbonique produit passe dans des appareils de lavage avant de se rendre dans le cylindre métallique où il doit se dissoudre.

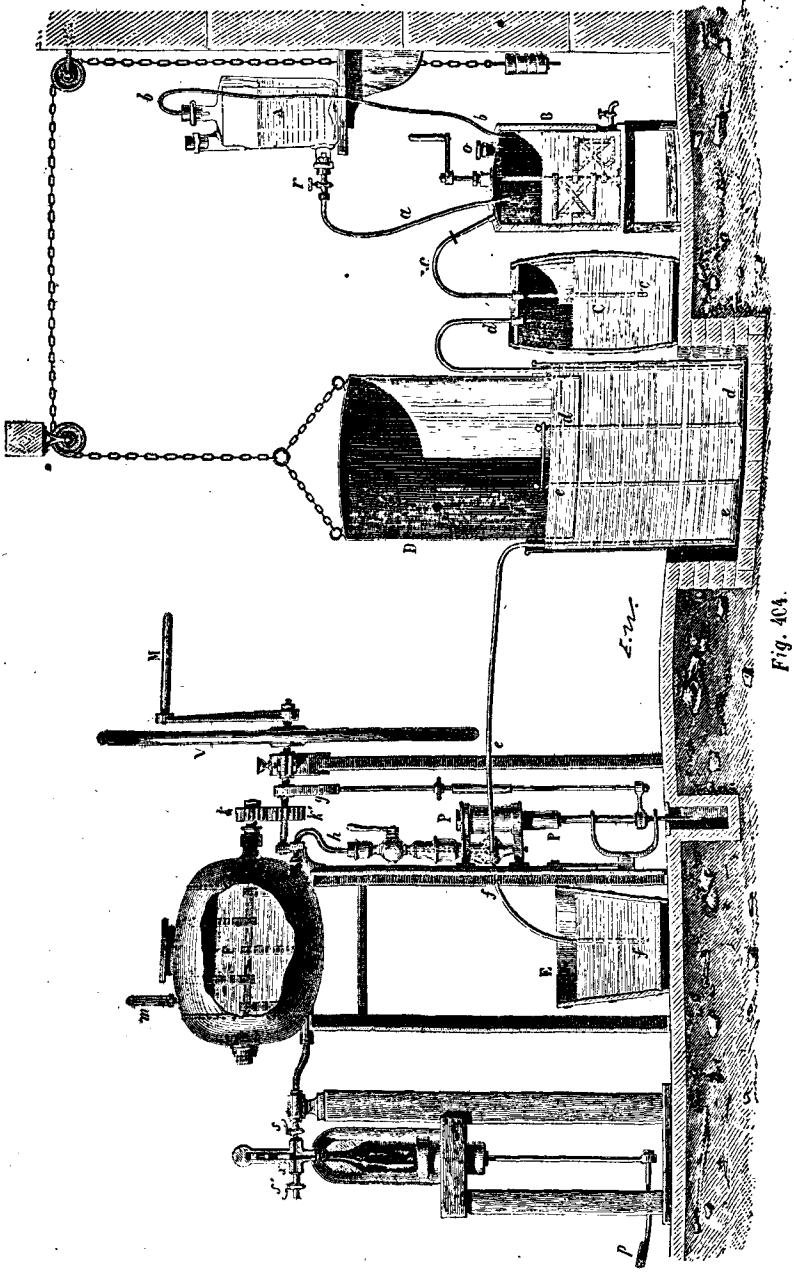


Fig. 404.

L'acide sulfurique est l'acide qui convient le mieux à la fabrication des.

eaux gazeuses; car l'acide chlorhydrique, dont l'emploi a été essayé, contient toujours de l'acide sulfureux, qui, se dégageant en partie au moment de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de chaux, se dissout dans l'eau et lui communique une saveur désagréable.

Le mode de fabrication des eaux gazeuses, par le procédé continu, présente un avantage réel dans les grandes fabriques, mais il nécessite un matériel considérable et un travail non interrompu; car lorsqu'on cesse de faire fonctionner l'appareil pendant quelques jours, les cuirs se dessèchent, prennent un mauvais goût, et l'aspiration devient difficile.

Voici l'appareil continu généralement employé en France et qui, en fonctionnant d'une manière régulière, peut fournir journellement 3,000 bouteilles (*fig.* 404).

L'acide sulfurique est introduit dans le vase A par une tubulure qui doit rester fermée; un tube de plomb *a*, muni d'un robinet *r* permet de faire couler l'acide dans le vase B; un tube *bb* équilibre la pression entre ces deux récipients.

Le cylindre de fonte B doublé de plomb est destiné à être le générateur de l'acide carbonique. La craie délayée dans l'eau, est introduite par l'orifice *o*, tandis que l'acide sulfurique tombe graduellement par le tube *a*, un agitateur favorise la réaction en empêchant la craie de se déposer. L'acide carbonique formé est amené par le tube *cc* dans un laveur C en bois doublé de cuivre étamé; après s'être épuré, le gaz passe par le tube recourbé *ddd* du laveur sous le gazomètre D. De cette cloche, il se rend par le tube *eee* vers le robinet *i* pour passer dans une pompe PP mue par un volant V et l'excentrique *g*. A chaque coup de piston le gaz est aspiré du tube *eee* et refoulé par le tube à robinet *h* dans le condensateur F; en même temps par une autre ouverture du robinet *i*, la pompe PP puise par le tube *ff* et refoule dans le condensateur F de l'eau placée dans le vase E; l'arrivée du gaz et de l'eau est réglée à volonté par la position que l'on donne à la clef du robinet. Un agitateur à palettes, mis en mouvement par la manivelle M, en même temps que l'excentrique de la pompe et à l'aide de la roue d'engrenage *kk'*, facilite la dissolution du gaz. Un manomètre *m* indique le degré de saturation de l'eau qui est mise ordinairement à la pression de 6 ou 7 atmosphères.

La mise en bouteilles s'effectue en introduisant chaque bouteille dans une enveloppe demi-cylindrique qui garantit l'ouvrier des accidents. Le goulot de la bouteille est appuyé contre un entonnoir revêtu d'un disque en caoutchouc; un bouchon préalablement mouillé dans de l'eau chaude est placé chaque fois dans une cavité *x* au-dessus du conduit de l'eau gazeuse; en ouvrant le robinet *s*, l'eau s'écoule dans la bouteille, le robinet *s'* est destiné à la sortie de l'air. Dès que la bouteille est remplie jusqu'à la naissance du goulot, on ferme le robinet *s*, et on appuie vivement sur un levier pour presser le bouchon qui, se rétrécissant dans

le petit entonnoir, entre facilement dans le goulot de la bouteille qu'il bouche hermétiquement. La bouteille est retirée en laissant tomber la pédale *p ;* il ne reste plus alors qu'à ficeler le bouchon. Aujourd'hui on substitue généralement aux bouteilles en verre des vases siphoïdes dont l'invention est due à M. Savaresse.

Le système de fabrication intermittente qui paraît présenter le plus d'avantages est celui que l'on doit à MM. Vernaux et Barruel, et qui a été perfectionné par M. Savaresse.

L'appareil de M. Savaresse est facile à manœuvrer, peu embarrassant, et paraît à l'abri de toute explosion. Il se compose d'un vase générateur en cuivre dans lequel est introduit le mélange d'acide sulfurique étendu et de carbonate de chaux. L'acide carbonique passe successivement dans deux vases laveurs, puis arrive dans un cylindre saturateur métallique que l'on peut faire osciller pour accélérer la saturation.

Cinq minutes suffisent pour préparer un cylindre d'eau gazeuse à 10 atmosphères. Cet appareil peut fabriquer 1,000 bouteilles par jour.

Depuis quelques années beaucoup de personnes font instantanément de l'eau gazeuse au moyen d'un petit appareil très-simple dont l'invention est due à M. Briet. Il se compose de deux carafes (*fig.* 405 et 406), une carafe supérieure *b*, surmontée d'un pied en verre *d*, et

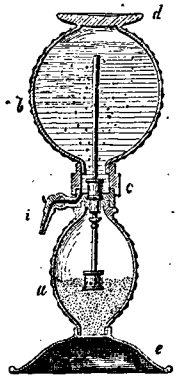


Fig. 405.

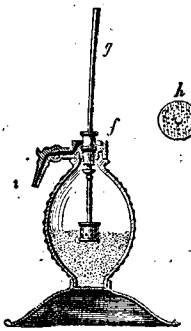


Fig. 406.

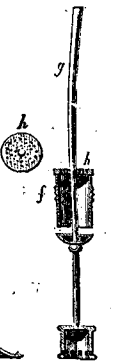


Fig. 407.

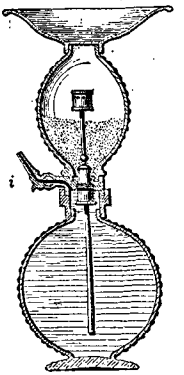


Fig. 408.

une carafe inférieure *a*, terminée par un pied *e* en porcelaine ou en étain. Ces deux récipients sont joints par un pas de vis taraudé dans une garniture en étain *c;* un tube *g* (*fig.* 407), qui passe à travers un bouchon en étain *f*, muni d'une pièce métallique *h* percée de petits trous, établit la communication entre ces deux parties principales. Pour se servir de l'appareil, il faut le dévisser, remplir d'eau la carafe *b* et mettre dans la carafe *a* un mélange de bicarbonate de soude et d'acide tartrique ou de bisulfate de soude ; on ferme avec le tube *g* et on renverse le gazogène sur la carafe *b* (*fig.* 408) : l'appareil étant retourné (*fig.* 405),

l'eau s'écoule sur les sels, l'acide carbonique se dégage et va se dissoudre dans la carafe *b* sous l'influence de sa propre pression. Au bout de quelques minutes, on peut soutirer par le robinet *i* l'eau gazeuse produite.

L'eau chargée d'acide carbonique perd tout le gaz qu'elle contient

Fig. 409.

quand on la chauffe ou qu'on l'expose dans le vide à la température ordinaire. Elle le perd également, mais avec lenteur, lorsqu'on l'abandonne à elle-même au contact de l'air.

L'acide sulfurique peut dissoudre son propre volume d'acide carbonique, quand on l'agite pendant longtemps au contact de ce gaz.

La propriété que possède l'acide carbonique de précipiter l'eau de chaux sert souvent à constater la présence de cet acide dans l'eau ou dans les gaz. L'acide carbonique mis en contact avec un excès d'eau de chaux y forme un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans les acides chlorhydrique, azotique et acétique. Ce précipité étant soluble dans l'acide carbonique lui-même, on doit employer pour le former un excès d'eau de chaux ; on s'assure que la chaux est en excès, au moyen d'un papier rouge de tournesol qui doit être ramené au bleu : sans cette précaution l'acide carbonique pourrait échapper à l'observation, avec d'autant plus de facilité que sa proportion serait plus considérable.

Le carbonate de chaux, dissous dans l'eau à l'aide d'un excès d'acide carbonique, s'en sépare lorsque ce gaz se dégage sous l'influence de la chaleur, par le contact des corps divisés ou par la seule action de l'air. C'est ainsi que se produisent les dépôts calcaires dans les chaudières à vapeur, dans les tuyaux de conduite des eaux, et dans les grottes ces concrétions allongées, de forme conique, qui proviennent de l'infiltration d'une dissolution de carbonate de chaux dans l'eau saturée d'acide carbonique. Ces cônes, connus sous le nom de *stalactites* (*fig.* 409), sont creux ou pleins intérieurement; leur surface est souvent hérissée de pointes cristallines. Ce sont des formes accidentelles, résultant de la chute du liquide. Les premières gouttes qui suintent à travers la voûte de la cavité, et qui y restent suspendues, subissent un commencement d'évaporation à leur surface, et l'acide carbonique, qui tenait en dissolution le sel calcaire, se dégage; de là ce dépôt de molécules salines formant un rudiment de tube qui prend de l'accroissement à l'aide de nouvelles gouttes arrivées à la suite des premières, et qui s'écoulent soit le long de la surface, soit dans la cavité intérieure; enfin, ce tube finit par s'obstruer; la stalactite ne se développe qu'à l'extérieur, surtout à la base, ce qui contribue à lui donner une forme conique. Souvent les stalactites sont terminées par de petits cristaux groupés en forme de champignons. Ce fait se produit lorsque la grotte dans laquelle les stalactites prennent naissance est remplie d'eau, et qu'elles en atteignent la surface : leur extrémité, plongée dans l'eau, forme un centre d'attraction pour les molécules salines en dissolution. Lorsque l'eau calcaire tombe sur le sol d'une grotte, elle forme des dépôts mamelonnés, à structure stratiforme et ondulée; ce sont les *stalagmites* Il arrive que ces derniers dépôts, en se développant, vont joindre les stalactites, et constituent, au bout d'un certain temps, ces énormes colonnes qui tapissent l'intérieur des grottes. La plus célèbre est celle d'Antiparos, dans l'Archipel grec. On cite, en France, les cavernes d'Auxelles et d'Arcy.

Les hydrates d'oxydes alcalins et alcalino-terreux absorbent l'acide arbonique.

Les carbonates alcalins neutres absorbent aussi l'acide carbonique et se transforment en bicarbonates.

Le borate neutre de soude, à l'état cristallisé et hydraté absorbe l'acide carbonique, mais à l'état de dissolution concentrée, il l'absorbe bien lus rapidement encore, il se forme du borax ordinaire et du carbonate de soude.

$$2NaO,BoO^3 + CO^2 = NaO,2BoO^3 + NaO,CO^2.$$

Le phosphate de soude $(NaO)^3,PhO^5$ se comporte également de même manière.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CARBONIQUE GAZEUX.

On obtient l'acide carbonique gazeux :

1° En faisant brûler du charbon dans un excès d'air ;

2° En soumettant à la calcination (*fig.* 410) le carbonate de chaux,

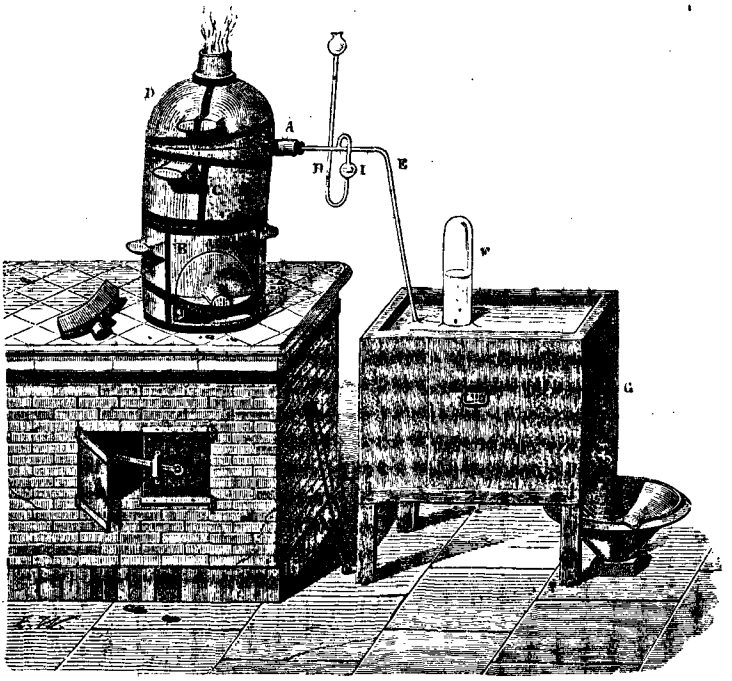


Fig. 410.

qui perd son acide carbonique et donne de la chaux caustique; le carbonate de chaux est introduit dans une cornue de grès A chauffée

dans le fourneau BCD. Le gaz se rend par le tube abducteur E, muni d'un tube de sûreté HI, dans l'éprouvette F, placée sur la cuve à eau G;

3° En décomposant le carbonate de chaux par un acide.

Ce dernier procédé est généralement employé dans les laboratoires.

On peut se servir d'acide sulfurique pour préparer l'acide carbonique :

$$SO^3,HO + CaO,CO^2 = CaO,SO^3 + CO^2 + HO.$$

Il faut étendre cet acide de 10 à 12 fois son volume d'eau et agiter sans cesse le mélange, parce que le sulfate de chaux, qui est peu soluble, recouvrirait le carbonate de chaux et l'empêcherait d'être attaqué par l'acide encore libre.

On remplace ordinairement l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, qui forme avec le carbonate de chaux du chlorure de calcium, qui est très-soluble dans l'eau :

$$CaO,CO^2 + HCl = CaCl + CO^2 + HO.$$

On met du marbre blanc concassé dans un flacon (*fig.* 411) à deux tubulures A qui est à moitié rempli d'eau; en versant de temps en temps

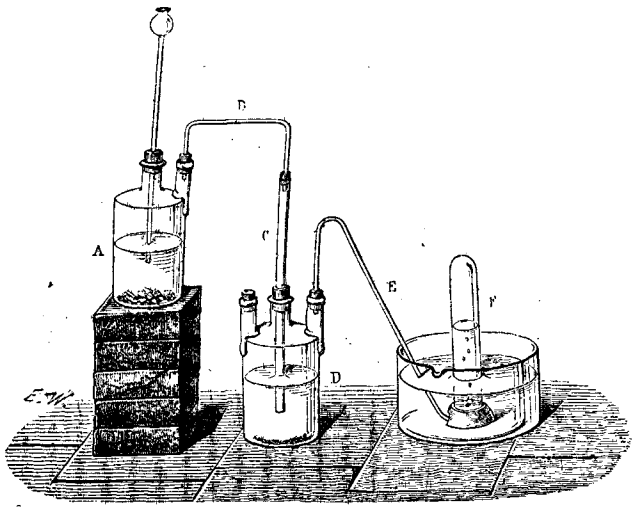


Fig. 411.

de l'acide chlorhydrique par un tube à entonnoir on obtient un dégagement de gaz très-régulier. Si l'on se servait de craie, au lieu de marbre, on aurait une effervescence très-vive, difficile à régler. Le gaz se dégage par le tube B, passe dans un flacon laveur D où il abandonne l'acide chlorhydrique qu'il aurait pu entraîner. Il est recueilli à l'aide du tube abducteur E dans l'éprouvette F.

L'acide carbonique gazeux peut être recueilli sur l'eau ou sur le mercure.

ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE.

L'acide carbonique a été liquéfié pour la première fois par M. Faraday, en décomposant, dans un tube de verre fermé aux deux bouts, un carbonate par l'acide sulfurique. Ce chimiste reconnut qu'à la température de 0°, l'acide carbonique se liquéfie sous une pression d'environ 36 atmosphères.

Ce mode de liquéfaction avait le double inconvénient de présenter des dangers pour l'opérateur et de ne donner que de petites quantités d'acide carbonique liquide. M. Thilorier proposa, il y a quelques années, un appareil qui permet de préparer à la fois plusieurs kilogrammes d'acide carbonique liquide (*fig.* 412).

Le principe de l'appareil de M. Thilorier est le même que celui de

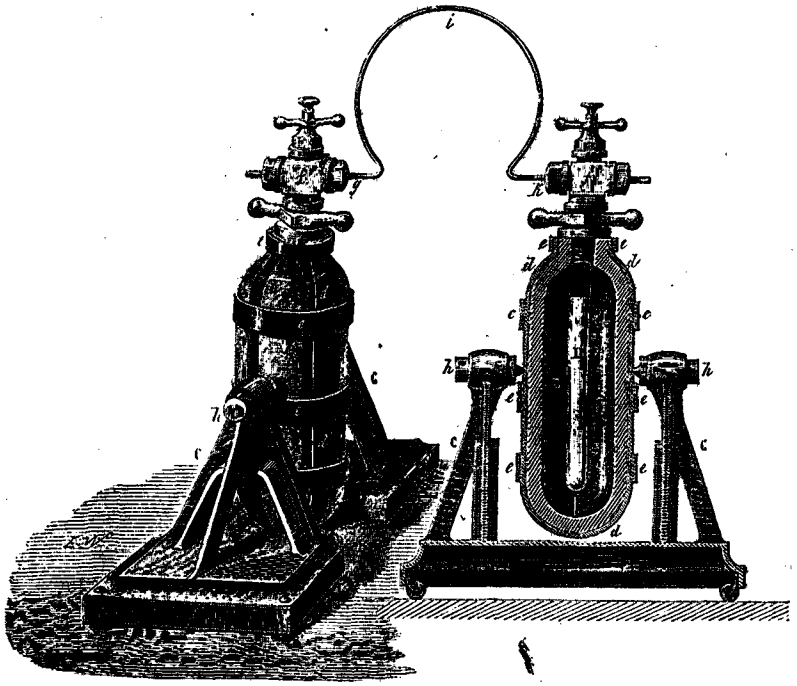


Fig. 412.

M. Faraday ; seulement le carbonate est décomposé dans un cylindre métallique qui peut supporter une pression énorme. On produit l'acide carbonique liquide en décomposant par l'acide sulfurique monohydraté le bicarbonate de soude :

$$SO^3,HO + NaO,(CO^2)^2,HO = 2HO + 2CO^2 + NaO,SO^3.$$

L'appareil, modifié par M. Deleuil, se compose d'un cylindre en fonte B, garni de cercles de fer *d,d,d,d* maintenus par d'autres cercles *e,e,e,e*, dans lequel on introduit 2 kilogrammes de bicarbonate de soude que l'on mélange à 3lit,5 d'eau. On verse ensuite l'acide sulfurique dans un tube en cuivre D qui est maintenu dans une position verticale au milieu du bicarbonate alcalin.

Le cylindre générateur est fermé au moyen d'une forte vis *f* appliquée sur une lame de plomb dont la malléabilité permet d'obtenir une fermeture hermétique.

Le cylindre est soutenu par le support de fonte CC, et suspendu à son centre entre les deux pointes *h,h;* on lui imprime un mouvement oscillatoire qui déverse lentement l'acide sulfurique sur le bicarbonate ; la réaction se détermine, et l'acide carbonique, ne trouvant pas

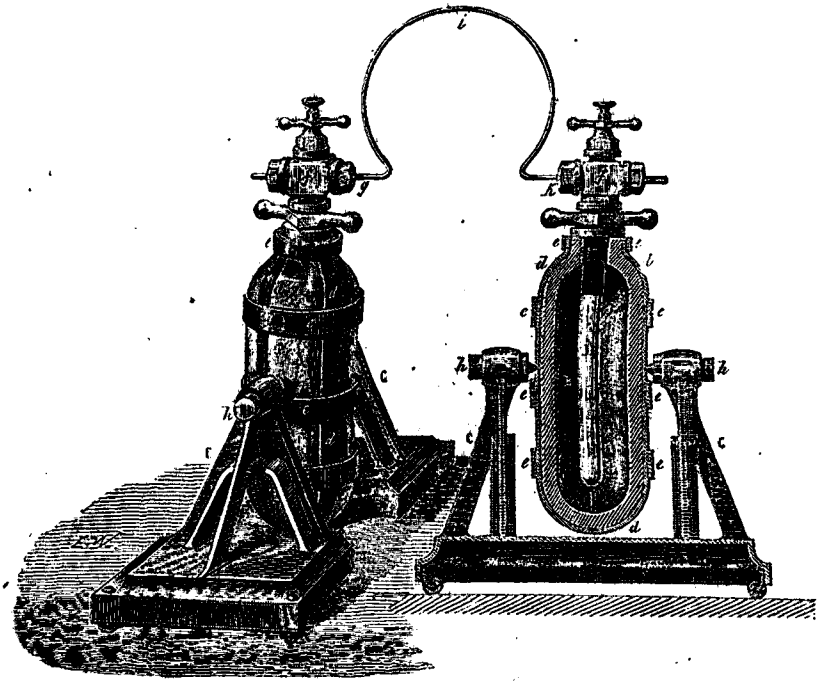


Fig. 412.

d'issue, produit une pression de près de 108 atmosphères qui détermine sa liquéfaction.

Ce moment de l'opération présenterait du danger si l'acide sulfurique était déversé trop rapidement sur le carbonate, une faible élévation de température suffisant pour augmenter la pression de plusieurs atmosphères.

C'est en faisant osciller trop rapidement le cylindre générateur que Hervy, préparateur de chimie à l'École de pharmacie, a déterminé la rupture de l'appareil dont les éclats l'ont atteint mortellement.

On remplace maintenant le cylindre en fonte par un cylindre de plomb sur lequel s'applique exactement une enveloppe épaisse en cuivre rouge, qui est consolidée par une armature en fer forgé. Cette armature se compose d'une série de cercles et de deux disques reliés par des tiges boulonnées.

Lorsque la liquéfaction est produite dans le cylindre, on opère la distillation de l'acide carbonique.

Le cylindre générateur est mis en communication au moyen d'un tube de cuivre *kig* avec un autre cylindre A construit d'une manière analogue; il est établi également sur un support de fonte CC; dès qu'on ouvre le robinet de communication, l'acide carbonique distille et se condense dans le second réservoir qu'on a eu soin de refroidir légèrement. Il suffit d'une différence de quelques degrés entre la température du générateur et celle du récipient pour que la distillation se fasse d'elle-même très-rapidement.

On peut recommencer plusieurs fois l'opération que nous venons de décrire, et accumuler dans le cylindre condensateur jusqu'à 5 ou 6 litres d'acide carbonique liquide.

Pour résister plus efficacement aux énormes pressions nécessitées par la liquéfaction de l'acide carbonique, M. Thilorier a fait usage de robinets particuliers dont les ouvertures sont fermées par des balles de plomb qui se trouvent pressées par de fortes tiges en acier, et forment un véritable lut métallique.

On peut effectuer en petit la liquéfaction de l'acide carbonique, et d'un grand nombre de gaz, en se servant de la dilatation d'un liquide sous l'influence de la chaleur comme moyen de compression. On introduit du mercure dans un tube de verre très-épais et effilé à l'une de ses extrémités que l'on met en rapport avec un autre tube qui laisse dégager de l'acide carbonique, après avoir chauffé le mercure jusqu'au point de le faire sortir du tube. Le liquide se refroidissant, une certaine quantité de gaz entre dans le tube dont la pointe est alors fermée au chalumeau. On chauffe ensuite le mercure qui se dilate en comprimant le gaz jusqu'à lui faire prendre l'état liquide, si le tube est suffisamment résistant. (M. Berthelot.)

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE.

L'acide carbonique liquide est incolore et très-soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles; il ne se mêle pas à l'eau; sa densité à 0° est 0,838.

La table suivante donne la tension de l'acide carbonique liquide aux différentes températures :

A 0° sa tension est de	36	atmosphères.
A + 5° —	40	—
A + 10° —	44,5	—
A + 15° —	10	—
A + 20° —	56,5	—
A + 25° —	64,5	—
A + 30° —	73,5	—

On avait pensé, à une certaine époque, qu'il serait possible d'employer l'acide carbonique liquide pour produire, avec une faible élévation de température, une force motrice considérable ; mais les essais qui ont été faits dans cette direction n'ont pas donné les résultats que l'on espérait.

L'acide carbonique, en passant subitement de l'état liquide à l'état gazeux, produit un froid extraordinaire évalué à 100° environ au-dessous de zéro. En faisant arriver un jet d'acide carbonique liquide dans un flacon, ou dans une boîte métallique AA' munie d'un réflecteur en fer-blanc *p* (*fig.* 413), on voit le vase se remplir presque entièrement d'une matière floconneuse, blanche comme de la neige, qui est de l'acide carbonique solide ; il s'est produit un refroidissement considérable, en raison de la grande quantité de chaleur latente absorbée par le liquide qui a repris l'état gazeux.

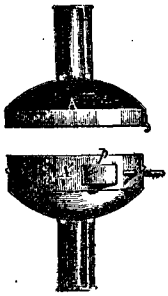


Fig. 413.

Lorsque cette expérience est faite à la température de 8 à 10°, le tiers environ de l'acide liquide est congelé ; à 30°, on en obtient dix fois moins qu'à 0°. Il est donc important, pour préparer l'acide carbonique solide, d'opérer autant que possible à une basse température.

ACIDE CARBONIQUE SOLIDE.

L'acide carbonique, solidifié par le procédé que nous venons d'indiquer, se conserve pendant quelque temps à l'air libre, sans qu'il soit nécessaire de le soumettre à aucune pression. L'acide carbonique solide qui s'évapore librement à l'air, à la température et à la pression ordinaires, se maintient à — 78° ; le mélange d'éther et d'acide carbonique solide reste sensiblement à cette même température, mais il produit des effets frigorifiques beaucoup plus considérables, parce qu'il conduit la chaleur mieux que l'acide carbonique seul. Ces résultats ont été constatés au moyen du thermomètre à air. (M. Regnault.)

L'acide carbonique solide se trouve à la température de 78° au-dessous de zéro, et pourtant il ne produit pas sur les organes un effet frigorifique aussi considérable qu'on pourrait le penser, ce qui tient sans doute à sa porosité, et surtout à l'atmosphère gazeuse qui l'environne. On augmente l'intensité du froid que peut produire l'acide carbonique solide en le mêlant à de l'éther, comme nous l'avons dit plus haut. Ce mélange peut

solidifier en quelques secondes quatre fois son poids de mercure. Le mercure solidifié a l'apparence du plomb : on a pu en faire des pièces de monnaie, des médailles, etc., et conserver ces objets pendant un temps assez long en les entourant d'un mélange d'éther et d'acide carbonique solide.

L'effet produit sur les organes par l'acide carbonique solide, et surtout par un mélange de cet acide et d'éther, est comparable à celui d'une brûlure. Les fluides de l'économie animale sont solidifiés. Le sang se coagule et se durcit complétement : une vive inflammation ne tarde pas à se manifester dans l'organe soumis à l'influence de ce froid excessif.

Le mélange d'acide carbonique solide et d'éther peut être employé pour liquéfier le chlore, le protoxyde d'azote, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, etc. Le cyanogène peut se liquéfier dans ce mélange, et même se solidifier.

On augmente l'intensité du froid que l'on peut produire avec un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, en plaçant ce mélange sous le récipient d'une machine pneumatique; en y maintenant constamment le vide, la température s'abaisse à un tel point, que l'acide carbonique n'est pas alors plus volatil que l'eau à la température de 30°. En plaçant dans un pareil bain des tubes de verre ou de cuivre, dans lesquels des gaz peuvent être comprimés jusqu'à 40 atmosphères au moyen de pompes foulantes, on a obtenu des liquéfactions et des solidifications de gaz qu'on n'aurait pu produire par d'autres méthodes. Voici les résultats auxquels on est arrivé.

Gaz liquéfiés : hydrogène bicarboné, fluorure de silicium, acide chlorhydrique.

Gaz liquéfiés et ensuite solidifiés : acides iodhydrique, bromhydrique, sulfhydrique, sulfureux, hypochlorique, carbonique (ce dernier acide se présente alors sous la forme d'une masse vitreuse transparente); protoxyde d'azote, cyanogène, ammoniaque, chlore, hydrogène arsénié.

L'alcool est devenu épais comme l'huile, mais ne s'est pas solidifié.

Le bi-oxyde d'azote et l'oxyde de carbone n'ont donné aucun signe de liquéfaction. (M. FARADAY.)

COMPOSITION DE L'ACIDE CARBONIQUE.

Le charbon pur, en brûlant dans l'air ou dans l'oxygène, donne son propre volume d'acide carbonique.

Si donc on retranche de la densité de l'acide carbonique 1,5290, la densité de l'oxygène 1,1056, le reste, 0,4234, représentera le poids du carbone uni à 1,1056, d'oxygène dans 1,5290 d'acide carbonique.

A l'aide de ces nombres, on peut, par une proportion, trouver la composition en centièmes de l'acide carbonique :

$$1,5290 : 0,4233 :: 100 : x.$$
$$x = 27,68.$$

On a ainsi :

Carbone	=	27,68
Oxygène	=	73,32
		100,00

Ce mode de détermination ne présente pas le même degré d'exactitude que celui que MM. Dumas et Stas ont proposé. Ces chimistes ont fixé d'une manière précise la composition de l'acide carbonique en brûlant du carbone parfaitement pur dans l'oxygène et en pesant l'acide carbonique qui résultait de cette combustion.

Leurs expériences ont été faites :

1° Sur du graphite naturel;

2° Sur du graphite artificiel extrait d'une masse ferrugineuse, provenant d'un haut fourneau;

3° Sur du diamant.

Le graphite, avant d'être brûlé, avait été préalablement purifié en le soumettant à l'action de la potasse, de l'eau régale, du chlore sec, et laissait après la combustion des traces de cendres dont il a été tenu compte.

L'appareil de combustion de MM. Dumas et Stas est représenté par la figure 414. Le carbone est placé dans une nacelle de platine et chauffé au rouge dans un tube de porcelaine GH. On fait arriver par une des extrémités du tube un courant d'oxygène parfaitement pur et desséché au moyen des tubes CDE et F, contenant des fragments de ponce imbibés d'acide sulfurique très-concentré; on obtient un courant continu en faisant écouler un filet d'eau du flacon A dans le gazomètre B; l'acide carbonique produit par la combustion du carbone est absorbé dans une série de tubes M, N, O, P, contenant de la potasse solide et de la pierre ponce en petits fragments humectée d'une dissolution concentrée de potasse. Le tube L contient de la ponce sulfurique destinée à retenir les traces d'humidité que pourraient abandonner les bouchons des tubes IK et GH. Le tube R renferme aussi de la ponce sulfurique; il sert à condenser l'eau que le courant de gaz pourrait enlever à la dissolution de potasse employée pour absorber l'acide carbonique.

Quelque rapide que soit un courant d'oxygène dirigé sur du carbone pur (graphite ou diamant), placé dans un tube de porcelaine incandescent, l'acide carbonique, ainsi que nous l'avons déjà dit, ne se forme jamais sans être accompagné d'une proportion notable d'oxyde de carbone. Si ce dernier gaz n'était pas converti ultérieurement en acide carbonique, il passerait à travers les tubes sans être absorbé. Aussi fait-on passer les gaz au sortir du tube GH, sur une colonne d'oxyde de cuivre contenue dans un tube IK qu'on chauffe au rouge sur la grille J avant de commencer la combustion du carbone, et qu'on maintient à cette

température pendant toute la durée de l'expérience. L'oxyde de carbone, en passant sur l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, se change entièrement en acide carbonique :

$$CO + CuO = Cu + CO^2.$$

Après avoir dirigé lentement sur le carbone un volume d'oxygène triple ou quadruple de celui qui est nécessaire à sa combustion, ce qu'on peut toujours reconnaître approximativement, on laisse tomber le feu, et l'on fait passer dans l'appareil un courant d'air pour chasser l'oxygène, dont les dissolutions sont saturées, et qui remplit tous les tubes. Cet air doit être préalablement dépouillé de son humidité et de son acide carbonique au moyen de tubes contenant de la potasse et de l'acide sulfurique.

La pesée des tubes M, N, O, P, R, avant et après l'expérience, fait connaître directement la quantité d'acide carbonique fournie par un poids connu de charbon pur.

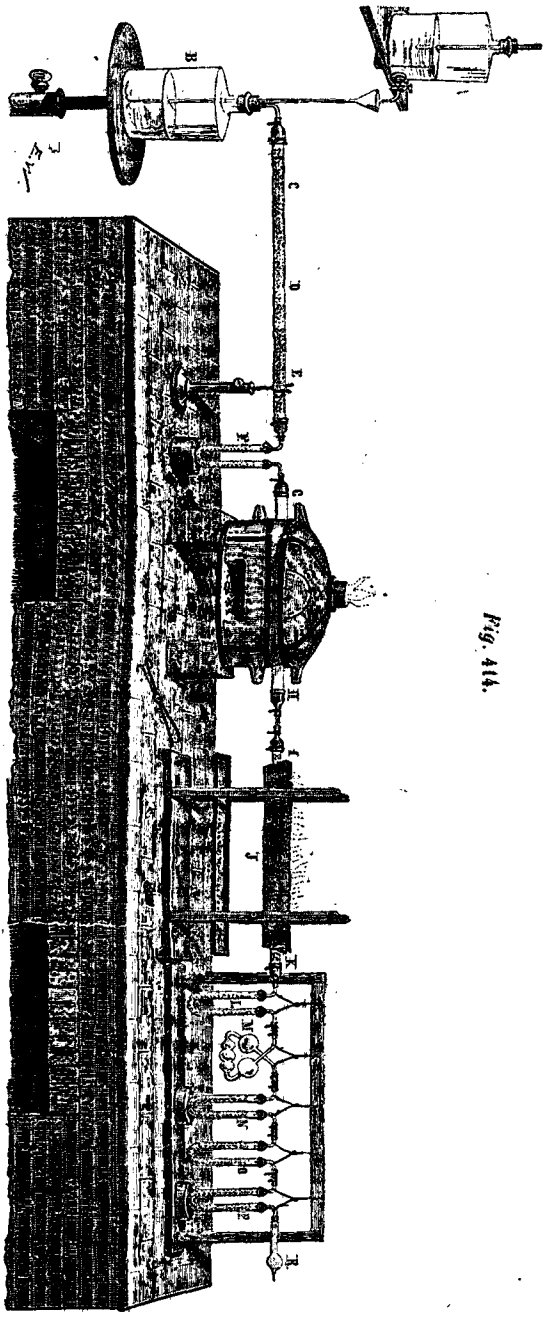


Fig. 414.

Il résulte des analyses faites par MM. Dumas et Stas, que dans l'acide

carbonique l'oxygène s'unit au carbone dans le rapport de 8 à 3; l'acide carbonique contient donc :

Carbone.....	=	27,27
Oxygène.....	=	72,73
		100,00

L'acide carbonique est donc formé de 2 équivalents d'oxygène = 200 et de 1 équivalent de carbone = 75. La formule CO^2 représente 2 volumes de cet acide ou 1 équivalent.

Nous empruntons au *Traité de Physique* de M. Gavarret le résumé suivant des expériences faites pour déterminer la chaleur de combustion du carbone lorsqu'il forme de l'acide carbonique.

La détermination de la chaleur de combustion du carbone a préoccupé tous les physiciens qui se sont livrés à l'étude de la chaleur animale. Lavoisier dit qu'une livre de charbon, en brûlant dans son calorimètre, dégage assez de chaleur pour fondre 96,5 livres de glace. La chaleur de combustion du carbone, pour Lavoisier, était donc égale à $96,5 \times 75 = 7237,5$ calories. Cette détermination fut adoptée par Dulong dans ses recherches sur la chimie animale. En substituant au nombre 75 la véritable chaleur de fusion de glace, qui est 79,2, la chaleur de carbone, d'après les expériences de Lavoisier, s'élevait à $96,5 \times 79,2 = 7642,8$ calories. M. Despretz, à la suite de ses propres expériences, admit le nombre 7914. Enfin, les résultats incomplets de recherches inachevées, trouvées dans les manuscrits de Dulong, portent à penser que, dans les dernières années de sa vie, cet illustre physicien avait adopté le nombre 7300 comme représentant la quantité de chaleur développée par l'unité de poids de carbone pendant sa combinaison avec un poids d'oxygène suffisant pour le transformer en acide carbonique.

Ces diverses évaluations sont trop faibles, et les erreurs commises tiennent à la formation constante d'une quantité variable d'oyde de carbone, même lorsque la combustion est vive et s'opère dans un courant d'oxygène pur. Or, comme le carbone dégage beaucoup moins de chaleur en se combinant avec un équivalent d'oxygène qu'en passant d'emblée au second degré d'oxydation, le résultat brut de ces expériences, dans lesquelles on admettait que tout le carbone brûlé était transformé en acide carbonique, devait nécessairement conduire à des déterminations trop faibles.

MM. Favre et Silbermann ont tenu compte de cette cause d'erreur. Après avoir mesuré la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone lui-même, ils ont apprécié, dans chaque opération, la quantité d'oxyde de carbone produit, et ajouté aux indications directes de leur calorimètre toute la chaleur qu'aurait fournie l'oxyde de carbone formé pendant l'expérience, s'il s'était transformé en acide carbonique.

Voici la description de l'appareil employé par ces physiciens : le charbon, parfaitement purifié et débarrassé de l'hydrogène qu'il contient toujours, est placé en petits fragments dans le cartouche de platine K (*fig.* 415), dont le fond est percé de trous pour livrer passage aux produits de la combustion. Ce cartouche est fixé à la partie inférieure du bouchon B de la chambre à combustion. La tubulure *o*, devenant inutile, est fermée. L'oxygène arrive par le dard D, que l'on plonge dans la tubulure du bouchon B, après avoir préalablement introduit dans le cartouche, à travers cette même tubulure M, un fragment de charbon en combustion, du poids de 4 à 5 milligrammes. A la tubulure *s* de la chambre à combustion, on adapte le serpentin S. De cette manière, les produits complétement gazeux de la combustion, mêlés à l'oxygène en excès, circulent dans le serpentin, se mettent en équilibre de température avec l'eau du calorimètre, et s'échappent par l'ouverture *s''* pour pénétrer dans une seconde portion de l'appareil.

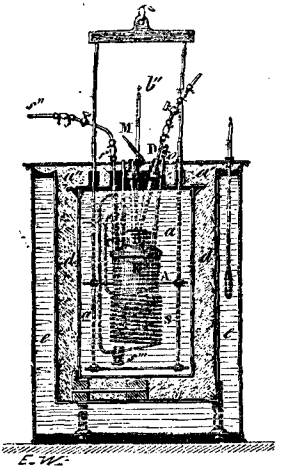


Fig. 415.

Au sortir du serpentin les gaz traversent une série de tubes 1, 2, 3, 4 (*fig.* 416), destinés à absorber l'acide carbonique formé directement dans la chambre à combustion, et à en indiquer le poids. L'oxyde de carbone

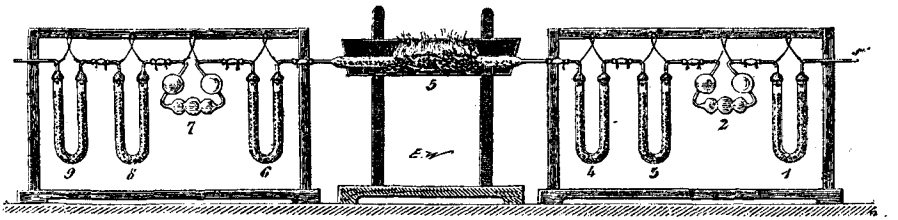


Fig. 416.

mêlé à l'oxygène en excès traverse le tube 5, rempli d'oxyde de cuivre et chauffé au rouge ; cet oxyde de carbone est complétement brûlé et transformé en acide carbonique qui, à son tour, est absorbé dans la seconde série de tubes 6, 7, 8, 9. De cette manière, on connaît le poids de l'acide carbonique *directement formé*, et le poids de celui qui provient de la combustion de l'oxyde de carbone. Il est facile d'en déduire le poids total de carbone brûlé, et aussi le poids de l'oxyde de carbone produit pendant la combustion opérée dans le calorimètre.

Soient maintenant :

M, le poids de l'eau du calorimètre et de ses diverses pièces transformées en eau ;

T°, la variation de température observée et corrigée ;

P, le poids total du carbone brûlé ;

x, la chaleur de combustion du carbone quand il se transforme en acide carbonique ;

P', le poids de l'oxyde de carbone formé dans l'opération.

La quantité de carbone réellement absorbée par le calorimètre, dans cette opération, est

$$M \cdot T^{\circ}.$$

2403 étant la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone préalablement déterminée, l'oxyde de carbone formé dans l'opération, en se transformant en acide carbonique, déterminerait une quantité de chaleur égale à

$$P' \times 2403.$$

Par conséquent, si tout le charbon brûlé s'était transformé directement en acide carbonique dans la chambre à combustion, la chaleur absorbée par le calorimètre aurait été égale à

$$M \cdot T^{\circ} + P' \times 2403.$$

On a donc, pour déterminer x, l'équation suivante :

$$x \cdot P = M \cdot T^{\circ} + P' \times 2403;$$

d'où

$$x = \frac{M \cdot T^{\circ} + P' \times 2403}{P} = 8080.$$

Cette valeur de x représente la quantité de chaleur dégagée par l'unité de poids de carbone en passant directement à l'état d'acide carbonique.

C'est la moyenne de six expériences, dont les résultats varient entre les limites très-rapprochées de 8070 à 8089.

Pour corriger les résultats bruts de leurs expériences, MM. Favre et Silbermann ont supposé qu'un poids donné de carbone, en passant successivement par ces deux degrés d'oxydation, dégage des quantités de chaleur dont la somme est égale à celle qu'il aurait produite en se transformant en acide carbonique. Il serait sans doute fort désirable que cette hypothèse ait été vérifiée par la détermination directe de la chaleur de combustion du carbone pendant sa transformation en oxyde de carbone. Cependant les proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone formés dans la chambre à combustion sont tellement variables d'une expérience à l'autre, que la concordance si remarquable de leurs résultats doit être considérée comme une véritable démonstration du principe qui a servi de base à leur méthode opératoire. En effet, tandis que pour 1 gramme d'oxyde de carbone, la quantité d'acide carbonique formé directement dans ces expériences a varié de 2 à 67 grammes, les valeurs corrigées de la chaleur de combustion du carbone se sont maintenues entre 8070 et 8089. Un tel accord dans les résultats définitifs suppose nécessairement que la correction est juste.

Donc, l'unité du poids de carbone, en passant à l'état d'oxyde de carbone, dégage 2473 calories. L'unité du poids de carbone, pour passer de l'état d'oxyde de carbone à celui d'acide carbonique, dégage 5607 calories. Et enfin, l'unité du poids de carbone, pour se transformer directement en acide carbonique, dégage 8080 calories, c'est-à-dire une quantité de chaleur égale à la somme des deux quantités précédentes.

La détermination de la quantité de chaleur dégagée par le carbone dans ses oxydations successives présente un grand intérêt pour expliquer les phénomènes qui produisent la chaleur chez les animaux.

ÉTAT NATUREL DE L'ACIDE CARBONIQUE.

L'acide carbonique existe dans l'air, dans toutes les eaux qui sont en contact avec l'atmosphère dans les puits et les galeries des mines de houille, dans les volcans et dans un grand nombre de grottes ou de cavités.

Nous citerons la grotte d'Aubenas, dans l'Ardèche ; la *Moufette* de Perault, près de Montpellier; les *Estouffis* des environs de Clermont, en Auvergne; la célèbre grotte du Chien, près de Naples; les Molfettes de la Campanie, les cavernes de Bolsena dans les États romains, etc.

La fermentation, la combustion, la décomposition spontanée des matières organiques ou celle qui résulte de l'action de la chaleur, la respiration de tous les animaux jettent dans l'atmosphère des quantités considérables d'acide carbonique que les végétaux décomposent continuellement sous l'influence de la lumière, en s'appropriant le carbone, et en restituant l'oxygène à l'air.

La production de l'acide carbonique dans la combustion peut se dé-

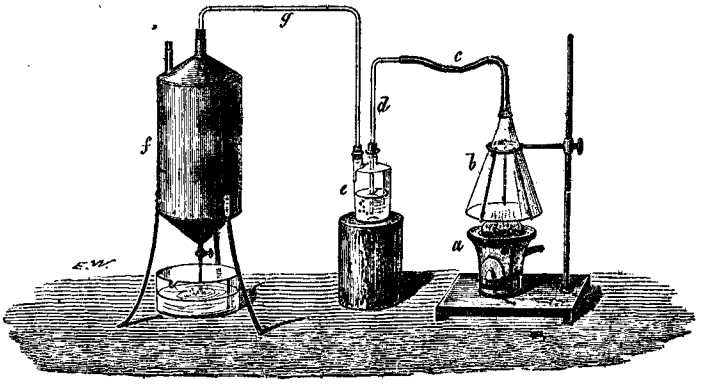


Fig. 417.

montrer au moyen de l'expérience suivante : au-dessus d'un fourneau *a*, (*fig.* 417) où se trouvent des charbons allumés, on fixe un grand entonnoir en verre *b*, auquel est ajusté un tube en caoutchouc *c* lié au tube *d*

qui plonge jusqu'au fond du flacon *e* plein d'eau de baryte ; ce flacon communique par le tube *g* à l'aspirateur *f*.

Lorsque l'aspiration est déterminée par l'écoulement de l'eau, les gaz de la combustion passent avec rapidité dans le flacon *e* où ils sont absorbés par l'eau de baryte qui laisse bientôt déposer un précipité blanc de carbonate de baryte.

La nature présente l'acide carbonique à l'état de combinaison avec la plupart des oxydes métalliques, dans les marbres, la craie, les marnes, les carbonates de baryte, de strontiane, de fer, de cuivre, etc.

DOSAGE.

L'acide carbonique à l'état de gaz se dose par la méthode volumétrique en introduisant dans l'éprouvette qui le contient une balle d'hydrate de potasse préalablement humectée avec de l'eau distillée et introduisant ensuite une seconde balle de potasse parfaitement sèche, pour être certain que le gaz qui reste après l'absorption de l'acide carbonique est complétement desséché.

Nous avons déjà traité du dosage de l'acide carbonique en dissolution en parlant des *eaux minérales*.

Nous indiquerons maintenant un procédé basé sur le fait suivant : lorsque, dans une dissolution qui contient à la fois de l'acide carbonique et des bicarbonates, on vient à faire passer un courant d'air ou d'hydrogène à la température ordinaire, on déplace complétement l'acide carbonique libre, sans agir sur celui qui constitue les bicarbonates.

Les bicarbonates de chaux, de magnésie et de manganèse résistent à l'action d'un courant d'air ou d'hydrogène ; mais il n'en est pas de même du bicarbonate de fer, le degré d'oxydation de ce carbonate n'étant pas toujours le même, le courant d'air peut transformer le protoxyde de fer en sesqui-oxyde, et les proportions d'acide carbonique peuvent varier par cela même et ne plus représenter exactement l'état d'oxydation du fer dans l'eau. L'hydrogène, qui ne peut faire passer le protoxyde de fer à l'état de sesqui-oxyde, détermine à un moment donné et après avoir chassé l'acide carbonique en excès, une précipitation du carbonate ; d'où il résulte que, si on dépasse ce point de la réaction, une portion du gaz acide carbonique peut provenir de la décomposition plus ou moins complète du bicarbonate. Pour régulariser la réaction, il faut arrêter le courant d'hydrogène à l'instant où une bulle détermine un léger trouble dans la portion du liquide qu'elle traverse (M. GAULTIER DE CLAUBRY.) Voici comment il faut disposer l'appareil :

L'hydrogène dégagé du flacon A (*fig.* 418), après avoir passé dans un flacon laveur B, arrive dans le ballon C, où se trouve l'eau à analyser, que l'on chauffe très-légèrement. Le gaz éliminé se rend, pour se dessécher, dans les deux flacons D, E contenant de l'acide sulfurique ; de là il passe dans un tube à boules de Liebig F, dans lequel se trouve une

dissolution de potasse. Un tube G, garni de ponce humectée d'acide sulfurique, est destiné à recueillir l'eau qui est entraînée du tube de

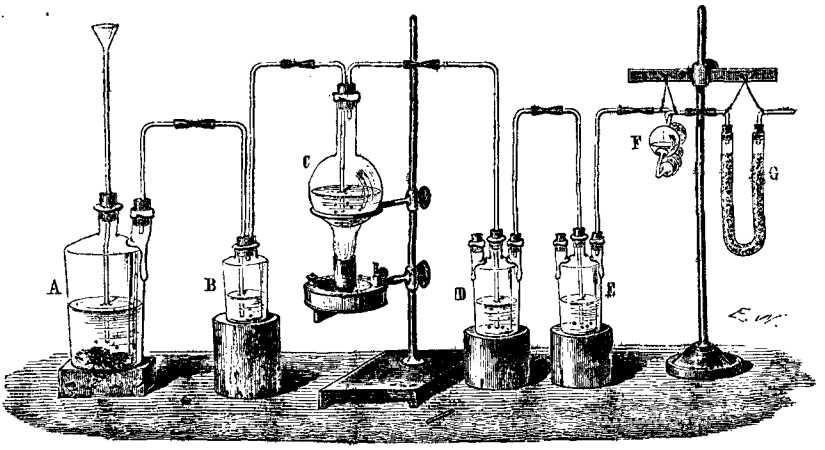


Fig. 418.

Liebig par le courant de gaz. Les deux tubes sont pesés avant l'expérience; l'augmentation de poids indique la quantité d'acide carbonique que renfermait l'eau analysée.

Le même procédé peut servir à doser l'hydrogène sulfuré libre des eaux minérales.

Les acides oxalique et mésoxalique seront étudiés dans la partie de cet ouvrage qui traite de la chimie organique.

ACIDE RHODIZONIQUE. $C^7O^7,3HO$.

C^7..... ...	525,00	42,85
O^7.....	700,00	57,17
	1225,00	100,00

L'acide rhodizonique, nommé ainsi à cause de la couleur rouge de ses sels, ne se produit pas en unissant directement le carbone à l'oxygène; il a été découvert par M. Gmelin et étudié par M. Heller.

Lorsqu'on chauffe du potassium dans de l'oxyde de carbone, ce gaz est absorbé par le métal et il se forme en même temps un dépôt de charbon.

En traitant par l'eau le produit de cette réaction, on observe une effervescence assez vive produite par le dégagement d'un carbure d'hydrogène gazeux, et l'on voit la liqueur prendre une couleur rouge due à la présence du rhodizonate de potasse $3KO,C^7O^7$.

Dans la préparation du potassium par le carbonate de potasse et le charbon on obtient toujours une grande quantité d'une masse noirâtre, semblable à celle que donne l'action directe de l'oxyde de carbone sur le potassium, et qui, dans son contact avec l'eau, se change aussi en rhodizonate de potasse.

La composition du corps noir qui se forme dans la réaction de l'oxyde de carbone sur le potassium n'est pas encore connue.

PROPRIÉTÉS.

L'acide rhodizonique est solide, incolore; il cristallise en aiguilles fines; sa saveur est aigrelette et astringente; il rougit le tournesol, supporte une température de 100° sans s'altérer, et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Tous les rhodizonates sont colorés en rouge; ils sont formés de 3 équivalents de base et de 1 équivalent d'acide rhodizonique qui est par conséquent un acide tribasique. Les rhodizonates en dissolution dans l'eau sont décomposés par l'ébullition en oxalates et en croconates :

$$(KO)^3,C^7O^7 = KO,C^2O^3 + KO,C^5O^4 + KO,HO.$$

La présence d'un alcali en excès rend cette décomposition plus facile.

Les caractères distinctifs de l'acide rhodizonique sont : la couleur rouge pourpre que prennent ses dissolutions salines, et sa transformation en acide croconique lorsqu'un excès d'oxyde alcalin réagit sur sa dissolution.

PRÉPARATION.

On obtient l'acide rhodizonique en décomposant par un acide le rhodizonate de potasse que l'on prépare en traitant d'abord par de l'alcool le corps noir produit dans la préparation du potassium; l'alcool dissout l'excès de potasse qu'il contient; on expose le résidu à l'influence de l'air humide pendant quelque temps : il se forme à la surface une poudre rougeâtre, qui est du rhodizonate de potasse.

On aurait pu soumettre immédiatement le corps noir à l'action de l'eau, mais alors une grande partie du rhodizonate se serait transformée en croconate et en oxalate de potasse.

En traitant le rhodizonate de potasse par de l'alcool rendu acide par l'acide sulfurique, il se précipite du sulfate de potasse, tandis que l'acide rhodizonique se dissout dans l'alcool. Cette dissolution donne par l'évaporation des cristaux d'acide rhodizonique.

ACIDE CROCONIQUE. C^5O^4,HO.

C^5.....	375,00	48,39
O^4.....	400,00	51,61
	775,00	100,00

L'acide croconique est solide, d'une couleur jaunâtre; il peut cristalliser en petits prismes brillants : il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, agit fortement sur la teinture de tournesol. Sa saveur acide et astringente rappelle la saveur des sels de fer. Il supporte une température de 100° sans se décomposer, à une température plus élevée il se carbonise ; le charbon produit brûle complétement au contact de l'air.

Tous les croconates sont colorés en jaune, bouillis avec de l'acide azotique, ils sont décolorés et de l'acide carbonique se dégage. Ils ont pour formule générale MO,C^5O^4; l'acide croconique est donc un acide monobasique.

PRÉPARATION.

Les croconates se produisent, comme nous l'avons dit précédemment, dans la décomposition des rhodizonates par l'eau.

On isole l'acide croconique, en décomposant le croconate de potasse au moyen de l'alcool acidulé par l'acide sulfurique qui dissout l'acide croconique, tandis que le sulfate de potasse se précipite.

On pourrait encore décomposer le croconate de potasse par l'acide hydrofluosilicique.

ACIDE MELLITIQUE. C^4O^3,HO.

C^4.....	300,00	50,00
O^3.....	300,00	50,00
	600,00	100,00

L'acide mellitique existe dans un minéral fort rare, appelé *mellite, pierre de miel, mellitate d'alumine*, qui a pour formule $Al^2O^3,3C^4O^3,18HO$. Il a été découvert par Klaproth en 1799, et étudié ensuite avec soin par MM. Wœhler, Liebig, Schwarz, etc.

PROPRIÉTÉS.

L'acide mellitique n'est pas connu à l'état anhydre. L'hydrate C^4O^3,HO est un corps solide, incolore ; il cristallise en prismes déliés ; sa saveur est franchement acide; il supporte une température de 300°, sans se décomposer et sans abandonner son eau; il est fusible un peu au-dessus de cette température et brûle au contact de l'air en donnant une flamme fuligineuse, odorante, et un dépôt de charbon; quand on le soumet à

la distillation sèche, une partie se sublime, et l'autre se décompose en donnant de l'acide pyromellitique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution alcoolique d'acide mellitique subit, au bout de peu de temps, des modifications mal connues, et une partie de l'acide mellitique est détruite.

L'acide mellitique présente une certaine analogie avec l'acide oxalique. La décomposition du mellitate d'ammoniaque par la chaleur, comparable à celle de l'oxalate d'ammoniaque, tend à confirmer encore cette analogie.

L'acide mellitique se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant sans se décomposer. Il n'est pas altéré par l'acide azotique fumant, soit à froid, soit à la température de l'ébullition.

Les mellitates alcalins et alcalino-terreux sont solubles. Le mellitate neutre de potasse est très-efflorescent. L'acide mellitique a beaucoup de tendance à former des sels acides avec l'ammoniaque. Les mellitates formés par les métaux proprement dits sont insolubles ou peu solubles.

ANALYSE.

On détermine la composition de l'acide mellitique en analysant le mellitate d'argent desséché avec soin à 180°, température à laquelle ce sel perd toute son eau. Cette analyse se fait comme celle des matières organiques : l'argent est dosé à l'état de chlorure d'argent.

PRÉPARATION.

On prépare l'acide mellitique en faisant bouillir le mellite avec de l'ammoniaque mêlée de carbonate d'ammoniaque. Il se forme un précipité d'alumine et du mellitate d'ammoniaque soluble. On ajoute de l'ammoniaque au carbonate d'ammoniaque afin que ce mellitate soit neutre : s'il était acide, il dissoudrait une petite quantité d'alumine. Le mellitate neutre d'ammoniaque, qui est beaucoup moins soluble que le mellitate acide, est facilement purifié par plusieurs cristallisations ; on le fait dissoudre dans l'eau, et l'on précipite sa dissolution par de l'acétate de plomb : on obtient ainsi du mellitate de plomb insoluble, que l'on décompose par un courant d'acide sulfhydrique ; il se forme du sulfure de plomb insoluble et de l'acide mellitique qui reste dans la liqueur. Cette dissolution, évaporée à consistance sirupeuse, donne, au bout d'un certain temps, des cristaux d'acide mellitique.

On peut aussi précipiter le mellitate d'ammoniaque par l'azotate d'argent et décomposer le mellitate d'argent par l'acide chlorhydrique étendu. La dissolution filtrée est soumise à l'évaporation, et l'excès d'acide chlorhydrique se dégage.

ACIDE PYROMELLITIQUE. C^5O^3,HO.

C^5.....	375,00	55,55
O^3.....	300,00	44,45
	675,00	100,00

L'acide pyromellitique, découvert par M. Erdmann en 1851, cristallise en tables rhomboïdales dont les bords sont taillés en biseaux, il est très-soluble dans l'eau chaude, l'eau froide n'en dissout que 1/20, l'alcool le dissout également avec une grande facilité. L'acide sulfurique, l'acide azotique et même l'eau régale sont sans action sur lui; ils le dissolvent à l'aide de la chaleur, mais l'addition d'eau précipite l'acide non altéré. Chauffé, l'acide pyromellitique se sublime à une température assez élevée, mais une partie se décompose et laisse un résidu de charbon. La dissolution aqueuse de cet acide précipite en blanc l'acétate neutre de plomb; elle ne donne pas de précipité avec les autres sels.

Les pyromellitates alcalins sont cristallisables, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu. Leurs dissolutions donnent lieu à des précipités avec les chlorures de baryum et de calcium, l'acétate de plomb, l'azotate d'argent, les sulfates de cuivre et de zinc, le perchlorure de fer et les azotates de mercure. Dans plusieurs cas le précipité est immédiat.

PRÉPARATION.

L'acide mellitique distillé se change en acide pyromellitique qui apparaît dans la cornue sous forme de gouttes huileuses incolores et qui se solidifient en une masse fibreuse cristalline. Il se produit en même temps de l'eau, de l'acide carbonique et une très-petite quantité d'oxyde de carbone; il reste dans la cornue un résidu charbonneux. On obtient une quantité d'acide pyromellitique d'autant plus considérable que la distillation est conduite avec plus de lenteur.

L'acide pyromellitique peut aussi être préparé en distillant un mellitate avec de l'acide sulfurique concentré. L'acide pyromellitique n'est pas altéré par cet acide, il distille avec lui et s'en sépare facilement par cristallisation. Dans cette réaction, il se dégage beaucoup d'acide carbonique, un peu d'oxyde de carbone et en dernier lieu de l'acide sulfureux.

COMPOSÉS DÉRIVÉS DU MELLITATE D'AMMONIAQUE.

Le mellitate d'ammoniaque, maintenu pendant plusieurs heures à la température de 150°, dégage de l'ammoniaque et se transforme en un corps jaune, pulvérulent, qui abandonne à l'eau un sel formé par la

combinaison de l'ammoniaque avec un acide particulier, l'*acide euchroïque*. Le résidu insoluble dans l'eau est une poudre blanche qu'on lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide. On a donné le nom de *paramide* à ce composé qui a été découvert par M. Wœhler en 1841.

PARAMIDE. C^8O^4AzH.

La paramide est un corps blanc, pulvérulent, inodore, insipide, qui peut prendre de l'agrégation quand on le soumet à une dessiccation prolongée. La paramide s'altère lentement à l'air en prenant une teinte jaunâtre. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides azotique et chlorhydrique, et l'eau régale; l'acide sulfurique peut la dissoudre à l'aide de la chaleur et l'eau la précipite sans altération de cette dissolution. A une température qui dépasse 200°, la paramide se décompose en dégageant du cyanhydrate d'ammoniaque ; il se forme un dépôt de charbon et différents produits qui se subliment et qu'on n'a pas encore étudiés.

La paramide se transforme en bimellitate d'ammoniaque par l'action de l'eau à 200° dans un tube fermé aux deux bouts :

$$C^8O^4AzH + 3HO = AzH^3,HO,(C^4O^3)^2.$$

On voit donc que la paramide peut être considérée comme du bimellitate d'ammoniaque, moins 3 équivalents d'eau.

En faisant bouillir la paramide avec de l'acétate de plomb, on obtient de l'acétate d'ammoniaque et du mellitate de plomb.

La paramide se dissout dans la potasse et dans l'ammoniaque; elle se précipite sans altération quand on sature cette dissolution par un acide, peu de temps après qu'on l'a préparée; mais lorsqu'on l'abandonne à elle-même, elle dégage de l'ammoniaque; il se forme d'abord un euchroate alcalin qui se change ensuite en un mellitate. (M. Wœhler.)

ACIDE EUCHROÏQUE. $C^{12}AzO^6,2HO$.

L'acide euchroïque est très-peu soluble dans l'eau; il a une saveur faible et légèrement aigre. Il se dépose de sa dissolution aqueuse sous forme de prismes quadrangulaires obliques et aplatis. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, abandonnent 10,49 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 2 équivalents. Au delà de 280°, l'acide euchroïque entre en fusion et se décompose en donnant les mêmes produits que la paramide.

Par l'action de l'eau à 200°, dans un tube fermé aux deux bouts, l'acide euchroïque se transforme en un mellitate d'ammoniaque avec excès d'acide :

$$C^{12}AzO^6,2HO + 2HO = AzH^3,HO,(C^4O^3)^3.$$

L'acide euchroïque n'est pas décomposé par les acides azotique et chlorhydrique.

Il forme avec les bases des sels colorés en jaune qui se transforment en mellitates, en dégageant de l'ammoniaque, quand on les chauffe avec un excès de base.

Le zinc produit avec l'acide euchroïque une réaction des plus singulières. Quand on plonge une lame de zinc bien décapée dans une dissolution d'acide euchroïque, elle se recouvre immédiatement d'une pellicule fortement adhérente, d'un bleu très-vif. Il suffit d'une trace d'acide euchroïque pour produire cette coloration d'une manière très-nette. Lorsqu'on maintient une lame de zinc dans une dissolution bouillante d'acide euchroïque, la pellicule bleue augmente d'épaisseur, jusqu'à paraître complétement noire, mais elle ne se détache pas. On peut l'isoler en traitant le zinc par l'acide chlorhydrique faible. Ce même composé bleu se produit sur le pôle négatif de la pile, quand on décompose la dissolution d'acide euchroïque par un courant électrique. Cette substance a été désignée sous le nom d'*euchrone* par M. Wœhler.

On a obtenu ce corps en trop petite quantité pour qu'on pût le soumettre à l'analyse ; on lui a seulement reconnu les propriétés suivantes : il ne contient pas de zinc ; il se transforme en acide euchroïque par une faible élévation de température ; les alcalis caustiques le dissolvent en prenant une couleur d'un rouge pourpre très-vif. Ces dissolutions se décolorent très-promptement au contact de l'air. On obtient une combinaison analogue avec le protoxyde de fer, en mêlant une dissolution d'acide euchroïque avec du protochlorure de fer et ajoutant de la potasse ; il se forme ainsi un précipité violet foncé qui se change rapidement au contact de l'air en peroxyde de fer hydraté.

ANALYSE.

On détermine la composition de l'acide euchroïque par la méthode qu'on emploie pour l'analyse des matières organiques azotées.

L'euchroate d'argent est un sel anhydre; en comparant les résultats que donne son analyse avec ceux que l'on déduit de l'analyse de l'acide cristallisé et de l'acide desséché, on arrive aux conclusions suivantes :

L'euchroate d'argent a pour formule.....	$C^{12}AzO^6,2AgO$.
L'acide euchroïque cristallisé.....	$C^{12}AzO^6,4HO$.
L'acide euchroïque desséché.....	$C^{12}AzO^6,2HO$.

PRÉPARATION.

On obtient l'acide euchroïque en décomposant par l'acide chlorhydrique l'euchroate d'ammoniaque dissous dans une petite quantité d'eau bouillante. L'acide euchroïque se précipite sous la forme d'une poudre blanche; on le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante et le faisant cristalliser. (M. WŒHLER.)

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont fort nombreuses. Beaucoup d'huiles essentielles, telles que les essences de rose, de citron, de térébenthine, le naphte, le caoutchouc, la naphtaline, etc., sont formées exclusivement de carbone et d'hydrogène.

La plupart des essences oxygénées, chauffées avec l'acide phosphorique anhydre, perdent tout leur oxygène à l'état d'eau, et produisent ainsi des composés de carbone et d'hydrogène.

Plusieurs de ces carbures d'hydrogène offrent des exemples remarquables d'isomérie. Leur étude se présentera naturellement lorsque nous traiterons des matières organiques : nous ne parlerons ici que de trois carbures d'hydrogène, qui sont l'hydrogène protocarboné C^2H^4, l'hydrogène bicarboné C^4H^4, et le bicarbure d'hydrogène C^8H^8.

Quand on décompose par l'eau le résidu charbonneux de la préparation du potassium, après en avoir séparé les globules de potassium par des lavages à l'huile de naphte, on obtient un gaz qui paraît être un mélange d'hydrogène et d'un carbure d'hydrogène particulier C^2H.

(H. DAVY.)

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ (GAZ DES MARAIS). C^2H^4.

C^2	150,00	75,00	4 vol
H^4	50,00	25,00	8 vol.
	200,00	100,00	Éq. en vol. 4 vol.

HISTORIQUE.

Les premières recherches faites sur le gaz des marais ont été publiées par Volta en 1778; ce corps étudié par un grand nombre de chimistes a été aussi appelé *hydrure de méthyle*, *formène*.

PROPRIÉTÉS.

L'hydrogène protocarboné est gazeux, incolore, sans odeur, insoluble dans l'eau. Sa densité est égale à 0,556. Il brûle avec une flamme bleuâtre, beaucoup moins éclairante que celle du gaz oléfiant. Un mélange d'hy-

drogène protocarboné et d'oxygène ou d'air, détone au contact d'un corps enflammé.

Un volume d'hydrogène protocarboné mêlé avec deux volumes de chlore détone violemment, même à la lumière diffuse, ou par l'action de l'étincelle électrique. Il se forme quatre volumes d'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. Quand on modère l'action du chlore en le mêlant avec son volume d'acide carbonique, ou qu'on fait arriver le chlore lentement par des tubes étroits dans des vases remplis de gaz des marais, on obtient un liquide huileux qui est le perchlorure de carbone C^2Cl^4. Ce chlorure correspond par sa composition au gaz des marais C^2H^4. Avant d'arriver à ce dernier terme de décomposition, le gaz des marais, dont nous représenterons l'équivalent par 4 volumes ou par la formule C^2H^4, peut perdre successivement chacun de ses équivalents d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et le remplacer par 1 équivalent de chlore ; l'action du chlore sur l'hydrogène protocarboné donne la série suivante :

C^2H^4.....	Gaz des marais ;	
$C^2H^3Cl = C^2H^2,HCl$.	Chlorhydrate de méthylène ;	
$C^2H^2Cl^2$.....	Chlorhydrate de méthylène chloré ;	
C^2HCl^3.....	Chloroforme ;	
C^2Cl^4.....	Perchlorure de carbone.	(M. Dumas.)

Les exemples de substitution du chlore à l'hydrogène se rencontreront fréquemment dans l'histoire des matières organiques.

Un mélange de 1 volume d'hydrogène protocarboné et de 2 volumes d'oxygène qu'on fait détoner dans un eudiomètre donne 1 volume d'acide carbonique (*fig.* 419). A parties égales, le volume des deux gaz n'est pas changé et l'on obtient 1 volume d'oxyde de carbone et 1 volume de gaz hydrogène.

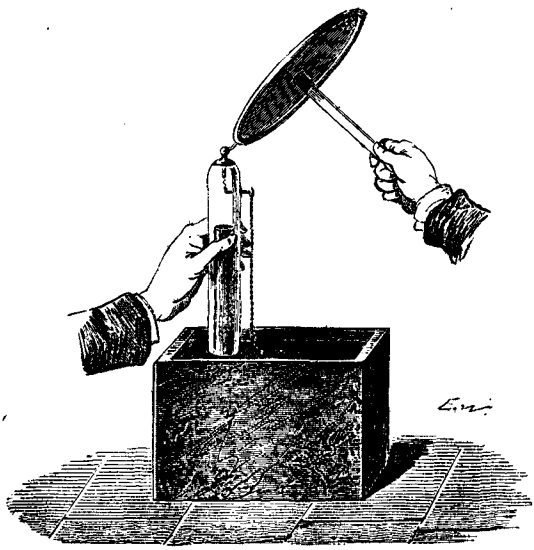


Fig. 419.

L'hydrogène protocarboné se décompose en ses deux éléments en doublant de volume lorsqu'on le soumet à l'action d'une série d'étincelles électriques ou qu'on le fait passer dans un tube chauffé au rouge

vif (*fig.* 420). De l'acétate de potasse, destiné à produire de l'hydrogène protocarboné, est soumis à l'action de la chaleur dans un ballon A ; le

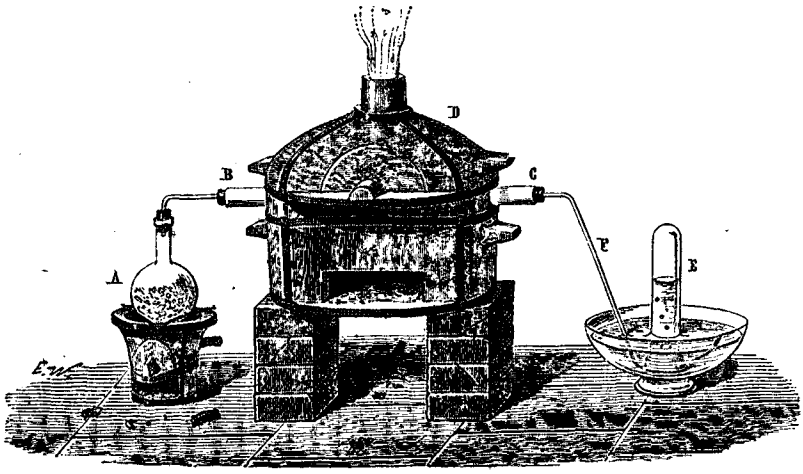


Fig. 420.

gaz des marais qui se forme passe à travers le tube BC, chauffé au rouge dans le fourneau à réverbère D; le charbon se dépose dans le tube et l'hydrogène vient se rendre, par le tube abducteur F dans l'éprouvette E. (Davy.) Ce dédoublement n'est pas toujours complet ; il se produit alors de faibles quantités d'huile douée d'une odeur empyreumatique. (M. Bishof.)

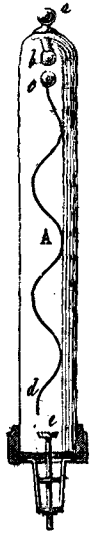


Fig. 421.

ANALYSE.

Pour déterminer la composition de l'hydrogène protocarboné, on brûle ce gaz dans l'eudiomètre A (*fig.* 421) avec un excès d'oxygène ; on le transforme ainsi en eau et en acide carbonique.

L'expérience prouve que 1 volume de gaz des marais pur a besoin, pour brûler complétement, de 2 volumes d'oxygène, et qu'il donne son propre volume d'acide carbonique. On déduit facilement de ces données et de la composition de l'eau et de l'acide carbonique, que l'on connaît très-exactement, la composition même du gaz soumis à l'analyse. Si l'on prend 2 volumes de gaz des marais, il faudra, pour les convertir en eau et en acide carbonique, 4 volumes d'oxygène. Dans les 2 volumes d'acide carbonique obtenu, il existe 2 volumes d'oxygène et un certain nombre de volumes de vapeur de carbone, que nous fixerons arbitrairement à 2 volumes, et qui correspond à 1 équivalent. Les 2 autres volumes d'oxygène employés à la combustion du gaz ont dû

nécessairement servir à brûler 4 volumes ou 2 équivalents d'hydrogène : d'où l'on conclut que dans 2 volumes de gaz des marais, il existe 4 volumes d'hydrogène ou 2 équivalents, et 1 équivalent de carbone ou 2 volumes de vapeur de carbone. Chaque volume de gaz des marais contient donc 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de carbone.

On peut vérifier cette composition par le calcul. En effet :

0,42337 = densité de la vapeur de carbone ;
0,13852 = deux fois la densité de l'hydrogène ;
0,56189 = densité calculée de l'hydrogène protocarboné.

Cette densité théorique se confond presque exactement avec la densité trouvée par l'expérience.

La formule C^2H^4 représente 4 volumes ou 1 équivalent d'hydrogène protocarboné.

ÉTAT NATUREL. — PRÉPARATION.

L'hydrogène protocarboné ou *gaz des marais*, prend naissance dans la décomposition spontanée d'un grand nombre de matières organiques, ou dans leur décomposition par la chaleur.

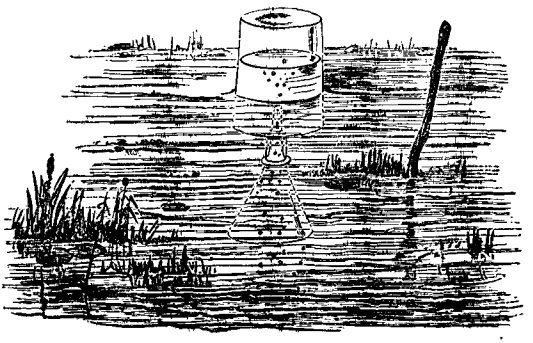


Fig. 422.

Les eaux boueuses ou stagnantes laissent dégager, quand on les agite, des gaz composés en grande partie d'hydrogène protocarboné, mêlé à de l'azote, à de l'oxygène et à de l'acide carbonique. Il est facile de recueillir ce gaz en renversant au-dessus d'une mare un flacon rempli d'eau et muni d'un entonnoir, comme le représente la figure 422; il suffit alors d'agiter l'eau boueuse avec un bâton pour voir bientôt une quantité de bulles de gaz se rendre dans le flacon.

On trouve l'hydrogène protocarboné dans les galeries des mines de houille, où il est mêlé en proportions très-variables à de l'air et à de l'hydrogène bicarboné, et quelquefois à de l'azote et à de l'acide carbonique ; c'est à sa présence surtout qu'il faut attribuer les *feux grisous* qui occasionnent souvent des accidents graves dans les mines; ces accidents peuvent être évités en faisant usage des lampes de sûreté dont nous avons donné une description détaillée en parlant de l'*air atmosphérique*. Ce gaz n'est pas également abondant dans toutes les houillères ; quelques-unes paraissent en être complétement dépourvues ; dans une même mine certaines couches sont sujettes au *grisou*, tandis que les autres ne le sont pas.

L'hydrogène protocarboné se trouve dans un état de compression plus ou moins grande dans certains échantillons de sel gemme ; il s'échappe en faisant entendre une *décrépitation*, quand on dissout le sel dans l'eau.

Le gaz des marais se dégage spontanément du sol dans un assez grand nombre de localités, où il est quelquefois employé comme combustible ; on donne à ces sources naturelles d'hydrogène carboné les noms de *sources inflammables, fontaines ardentes*, etc. ; on les appelle *salzes, volcans de boue, volcans d'air*, lorsque le gaz entraîne avec lui des argiles et des sables plus ou moins délayés. Ces volcans se rencontrent en Sicile, dans les duchés de Parme et de Modène, en Perse, en Crimée. Le gaz des marais se dégage aussi en quantités considérables des cratères de plusieurs volcans.

Les corps organiques dont la calcination fournit le plus de gaz hydrogène carboné sont les houilles, les corps gras et les résines : toutes ces matières sont très-riches en hydrogène et en carbone.

Les causes naturelles ou artificielles de production de l'hydrogène protocarboné sont assez nombreuses pour que plusieurs chimistes, et particulièrement M. Boussingault, soient portés à croire que ce gaz existe constamment, bien qu'en proportions très-faibles, dans l'air atmosphérique.

Le gaz des marais n'était pas connu à l'état de pureté avant les recherches de M. Persoz. Ce chimiste démontra le premier que l'acétate de potasse, chauffé avec de l'hydrate de potasse, donne naissance à de

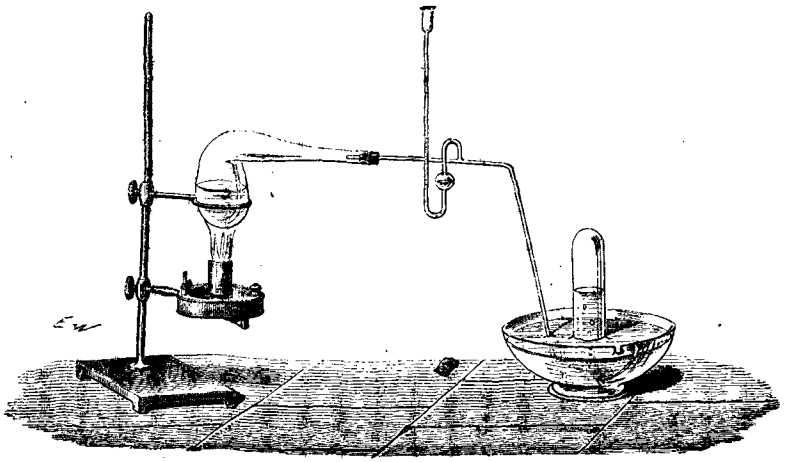


Fig. 423.

l'acide carbonique, qui est retenu par l'alcali, et à de l'hydrogène protocarboné parfaitement pur. M. Persoz obtint encore le même gaz en faisant passer l'acétone sur de l'hydrate de potasse en fusion.

On prépare facilement le gaz des marais pur, en chauffant dans une cornue de verre (*fig.* 423) un mélange de 10 grammes d'acé-

tate de soude cristallisé, et de 30 à 40 grammes de baryte caustique.

Pour obtenir l'hydrogène protocarboné en grande quantité, on peut substituer au mélange précédent 4 parties d'acétate de soude cristallisé, 40 parties de potasse en morceaux, et 60 parties de chaux vive. La chaux vive a pour objet d'empêcher la potasse de couler et d'attaquer les cornues de verre. L'opération doit d'ailleurs être conduite avec ménagement. (M. DUMAS.)

La formation du gaz des marais par l'action des alcalis hydratés sur l'acide acétique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{NaO,C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acétate de soude.}} + BaO = NaO,CO^2 + BaO,CO^2 + C^2H^4.$$

En résumé, on peut dire que, sous l'influence des alcalis, l'acide acétique hydraté se dédouble en acide carbonique et en gaz des marais :

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{acétique.}}} = \underbrace{2CO^2}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{carbonique.}}} + \underbrace{C^2H^4}_{\substack{\text{Gaz}\\ \text{des marais.}}}.$$

DOSAGE.

On détermine le volume d'hydrogène protocarboné contenu dans un mélange gazeux en faisant détoner ce mélange avec un excès d'oxygène. Il faut 2 volumes d'oxygène pour transformer 1 volume de gaz des marais en 1 volume d'acide carbonique, ce qui fait une contraction de 2 volumes. Si le mélange gazeux contient une grande quantité d'azote, il est indispensable d'ajouter 10 à 12 volumes d'air atmosphérique pour que la température reste inférieure à celle qui correspond à la formation de l'acide azotique; si au contraire c'est l'hydrogène protocarboné qui domine dans le mélange à analyser, il convient d'ajouter une grande quantité de gaz de la pile pour que la combustion soit complète.

HYDROGÈNE BICARBONÉ (GAZ OLÉFIANT). C^4H^4.

C^4	300,00	85,72		8 vol.
H^4	50,00	14,28		8 vol.
	350,00	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

HISTORIQUE.

L'hydrogène bicarboné fut découvert en 1795 par Deiman, Paets van Troostwyck, Bondt et Lauwerenburgh, chimistes hollandais.

PROPRIÉTÉS.

L'hydrogène bicarboné est gazeux, incolore, d'une odeur empyreumatique et éthérée ; il peut être liquéfié par une pression de quelques atmosphères ou par le froid que produit un mélange d'acide carbonique et d'éther ; on l'obtient ainsi sous la forme d'un liquide incolore très-mobile et très-réfringent qui dissout les résines, les huiles et les corps bitumineux. (M. FARADAY.) Il n'a pu jusqu'à présent être solidifié. La tension de vapeur de l'hydrogène bicarboné liquide à diverses températures, est représentée par la table suivante dressée par M. Faraday.

TEMPÉRATURES en DEGRÉS CENTIGRADES.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES en DEGRÉS CENTIGRADES.	ATMOSPHÈRES.
— 76,1	4,60	— 42,8	12,23
— 70,5	5,10	— 37,2	14,79
— 65,0	5,84	— 31,7	17,75
— 59,5	6,89	— 26,1	21,11
— 53,9	8,30	— 20,5	24,87
— 48,3	10,07	— 17,8	26,90

Sa densité est 0,978 (TH. DE SAUSSURE) ; il est peu soluble dans l'eau, et se dissout au contraire assez facilement dans l'acide sulfurique monohydraté ; cette propriété permet de le distinguer du gaz des marais. L'hydrogène bicarboné est absorbé par le protochlorure de cuivre ammoniacal, de même que l'oxyde de carbone.

L'hydrogène bicarboné est combustible et brûle avec une flamme très-éclairante, qui rappelle la flamme des corps gras. Un courant de ce gaz s'enflamme quand on le dirige sur de la mousse de platine chauffée à 300°.

Un mélange d'oxygène et d'hydrogène bicarboné est transformé en acide acétique par le noir de platine. (M. DŒBEREINER.)

Il est décomposé par la chaleur, donne un dépôt de charbon, et produit le double de son volume d'hydrogène. L'électricité exerce sur ce corps la même action que la chaleur.

Quand on le fait passer dans un tube qui contient du soufre en fusion, il se forme de l'acide sulfhydrique et il se dépose du charbon.

Il est absorbé par l'acide sulfurique anhydre qui le transforme en *acide éthérique*.

Certains métaux, comme le cuivre, le platine, chauffés au rouge blanc dans un courant d'hydrogène bicarboné, paraissent éprouver des modifications particulières en se combinant avec une certaine quantité de charbon. (M. MARCHAND.)

La réaction du chlore sur l'hydrogène bicarboné donne naissance à des phénomènes différents selon que l'on fait agir ces deux gaz l'un sur l'autre à la température ordinaire ou sous l'influence de la chaleur. Si l'on mêle 1 volume d'hydrogène bicarboné et 2 volumes de chlore, et qu'on porte dans ce mélange une allumette enflammée, il se fait un abondant dépôt de charbon et il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique :

$$C^4H^4 + 4Cl = 4HCl + C^4.$$

Lorsqu'on introduit dans une éprouvette des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné, et qu'on abandonne ce mélange à lui-même à la température ordinaire, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, on voit les deux gaz se combiner presque immédiatement, et donner naissance à un composé de consistance oléagineuse, d'une odeur éthérée, qui a reçu le nom d'*huile* ou *liqueur des Hollandais*. Cette production d'une substance huileuse a fait donner à l'hydrogène bicarboné le nom de *gaz oléfiant*.

La liqueur des Hollandais est formée de volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de chlore ; elle bout à 82°,5. Des expériences, qui seront décrites dans la chimie organique, prouvent que la liqueur des Hollandais se comporte dans toutes ses réactions comme une combinaison de HCl avec un composé chloré C^4H^3Cl. Sa formule peut donc être écrite de la manière suivante : C^4H^3Cl, HCl, ou $C^4H^4Cl^2$; elle représente 4 volumes de vapeur. Ce corps peut donner, par substitution, les dérivés suivants :

$C^4H^3Cl^3$	= 4 vol. de vapeur	bout à 115°
$C^4H^2Cl^4$	= id.	135°
$C^4H\,Cl^5$	= id.	153°
$C^4\ Cl^6$	= id.	180°

Le brôme produit avec l'hydrogène carboné une huile incolore, lourde, d'une odeur analogue à la liqueur des Hollandais, bouillant à 130° et dont la composition est représentée par :

$$C^4H^4Br^2 = C^4H^3Br,HBr.$$

De même que le chlore, le brôme donne, par substitution, la série suivante :

$C^4H^3Br^3$	= 4 vol.	bout à 178°
$C^4H^2Br^4$	= id.	216°
C^4HBr^5	= id.	»

L'iode absorbe également le gaz oléfiant en grande quantité, soit sous l'influence de la chaleur, soit sous celle de la lumière solaire, et donne un produit cristallisé qui correspond à la liqueur des Hollandais et dont la composition est exprimée par la formule $C^4H^4I^2$. (M. Cahours.)

L'hydrogène bicarboné et le chlorure d'iode se combinent en donnant naissance à un liquide transparent, cristallisant à 0° et doué d'une odeur éthérée.

L'hydrogène bicarboné, mêlé à 3 volumes d'oxygène, détone violemment à l'approche d'une bougie allumée; les flacons qui contiennent ce mélange sont ordinairement brisés par la détonation; aussi, quand on l'enflamme, faut-il avoir le soin d'entourer toujours le flacon d'un linge.

ANALYSE.

On détermine la composition de l'hydrogène bicarboné, en se fondant sur l'analyse de l'eau et de l'acide carbonique, et recherchant la quantité d'oxygène qu'il faut employer pour transformer un volume connu d'hydrogène bicarboné en eau et en acide carbonique.

1 volume de gaz oléfiant exige pour sa combustion complète 3 volumes d'oxygène, et donne 2 volumes d'acide carbonique, 2 volumes de ce dernier gaz représentent 1 équivalent de carbone, et contiennent 2 volumes d'oxygène; le troisième volume d'oxygène a dû être employé à faire de l'eau avec 2 volumes ou 1 équivalent d'hydrogène; 1 volume d'hydrogène bicarboné contient donc 1 équivalent de carbone et 1 équivalent ou 2 volumes d'hydrogène; sa combustion peut être représentée par la formule suivante :

$$\underset{\text{1 vol.}}{CH} + \underset{\text{3 vol.}}{O^3} = \underset{\text{2 vol.}}{CO^2} + HO$$

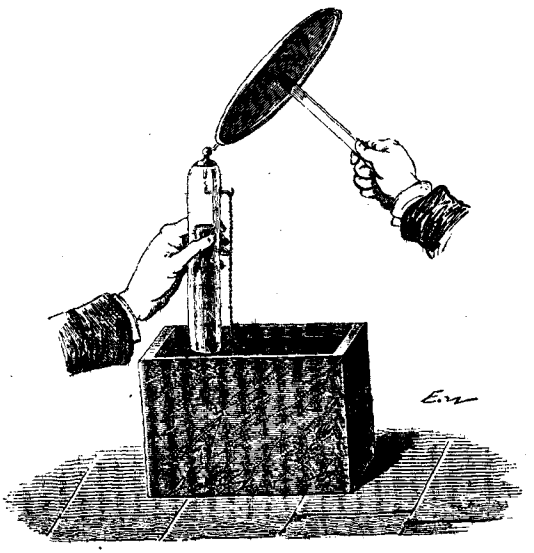


Fig. 424.

L'analyse de l'hydrogène bicarboné doit être faite, comme celle du gaz des marais, dans un eudiomètre avec un excès d'oxygène (*fig.* 424). La détonation est très-violente et pourrait briser l'eudiomètre, malgré la grande épaisseur des parois; il est donc important de ne pas opérer la combustion en une seule fois. Le gaz oléfiant étant introduit dans l'eudiomètre, on y fait passer le tiers ou la moitié de l'oxygène nécessaire à la réaction, et l'on excite une étincelle à travers le mélange. On ajoute ensuite le reste de l'oxygène, on achève la combustion à l'aide d'une nouvelle étincelle, et le résidu est introduit dans un tube gradué où il est mesuré.

L'analyse du gaz oléfiant peut être vérifiée par le calcul; en ajoutant

au double de la densité de la vapeur de carbone le double de la densité de l'hydrogène, on a le nombre 0,96684, qui se rapproche beaucoup de la densité trouvée de l'hydrogène bicarboné :

0,82832	représentant	2 volumes de vapeur de carbone;
0,13852	—	2 volumes d'hydrogène;
0,96684	—	1 volume d'hydrogène bicarboné.

L'équivalent de l'hydrogène bicarboné est souvent représenté par la formule C^4H^4, qui correspond à 4 volumes de ce gaz.

PRÉPARATION.

L'hydrogène bicarboné se produit comme l'hydrogène protocarboné, dans la distillation de la plupart des matières organiques.

On l'obtient à l'état de pureté, en portant à l'ébullition un mélange de 1 partie d'alcool et de 4 parties d'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 425).

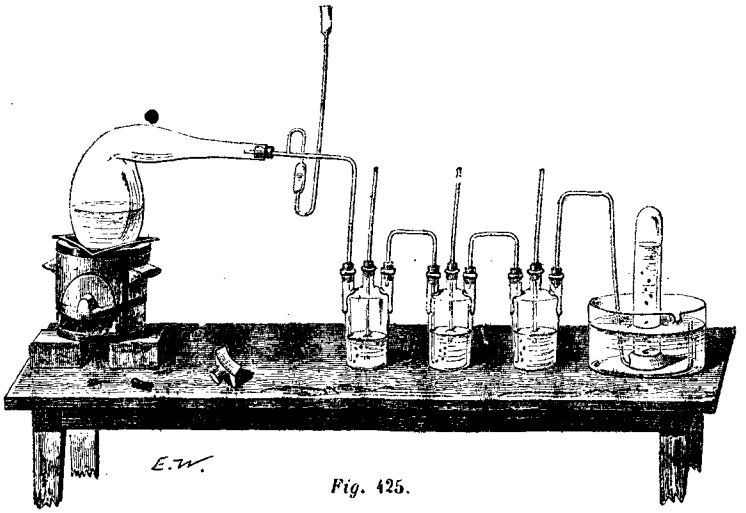


Fig. 425.

L'expérience doit être arrêtée lorsque le mélange commence à se carboniser et à dégager de l'acide sulfureux. L'alcool se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique en hydrogène bicarboné et en eau :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + SO^3,HO = SO^3,3HO + C^4H^4.$$

Il est nécessaire de faire passer le gaz à travers des flacons de Woulf renfermant de la potasse caustique pour le débarrasser des acides sulfureux et carbonique formés pendant la réaction ; ordinairement un seul flacon suffit.

En ajoutant une petite quantité de sable au mélange d'alcool et d'a-

cide sulfurique, on évite le boursouflement qui se produit à la fin de l'opération. (M. WOEHLER).

Lorsqu'on fait arriver peu à peu un jet d'alcool, ayant une densité de 0,84, dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, et maintenu à 160°, l'alcool se décompose en eau et en gaz oléfiant; ce procédé peut être employé pour la préparation de ce gaz. (M. MITSCHERLICH.)

On obtient un dégagement régulier d'hydrogène bicarboné pur, en chauffant un mélange d'alcool anhydre et d'acide borique fondu et finement pulvérisé. (EBELMEN.)

DOSAGE.

L'hydrogène bicarboné peut se doser ou par absorption ou par combustion. Pour le doser par absorption, il faut introduire dans le gaz sec une petite boulette de coke imprégnée d'une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide sulfurique monohydraté. L'absorption du gaz oléfiant étant achevée, il est nécessaire de soumettre le gaz à l'action de la potasse caustique pour saturer les vapeurs acides. Si le mélange gazeux contient d'autres gaz, tels que les acides sulfureux et carbonique, l'oxygène, on dose d'abord l'acide sulfureux, l'acide carbonique, puis le gaz oléfiant et enfin l'oxygène.

En dosant l'hydrogène bicarboné par la combustion, on obtient des résultats d'une plus grande exactitude. Pour éviter la rupture de l'eudiomètre par la violence de la détonation, il est nécessaire d'étendre le mélange explosif de 20 fois son volume d'air atmosphérique.

Il faut 3 volumes d'oxygène pour convertir 1 volume d'hydrogène carboné en 2 volumes d'acide carbonique, ce qui représente une contraction de 2 volumes.

BICARBURE D'HYDROGÈNE DE FARADAY. C^8H^8.

C^8	600,00	85,72		16 vol.
H^8	100,00	14,28		16 vol.
	700,00	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Ce corps est gazeux, il se condense par un froid de — 18° en un liquide incolore d'une densité égale à 0,627; à l'état gazeux, sa densité est 1,9264. Sa flamme est très-éclairante; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et les huiles grasses; l'acide sulfurique en dissout jusqu'à 100 fois son volume. Cette dissolution est colorée en brun, mais elle ne dégage pas d'acide sulfureux; l'eau y forme un précipité qui paraît être une combinaison d'acide sulfurique et de bicarbure d'hydrogène. Ce gaz se combine à volumes égaux avec le chlore, et produit un liquide qui a quelque analogie avec la liqueur des Hollandais.

ANALYSE.

On détermine la composition du bicarbure d'hydrogène en le brûlant dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène.

1 volume de gaz exige, pour brûler, 6 volumes d'oxygène ; il se forme ainsi de l'eau et 4 volumes d'acide carbonique ; le bicarbure d'hydrogène est donc formé de 4 volumes de vapeur de carbone et de 4 volumes d'hydrogène, ce qui correspond à la formule C^2H^2. Il est deux fois plus condensé que l'hydrogène bicarboné. La formule C^8H^8 représente 1 équivalent ou 4 volumes de bicarbure d'hydrogène.

PRÉPARATION.

Lorsqu'on décompose les corps gras par la chaleur, on donne naissance à des produits liquides et à différents gaz parmi lesquels M. Faraday a trouvé le bicarbure d'hydrogène.

ÉCLAIRAGE AU GAZ.

HISTORIQUE.

La première observation relative à la production d'un gaz éclairant a été faite, en 1739, par le physicien anglais, James Clayton; ce savant, ayant observé qu'un gaz inflammable se dégageait à la surface d'une veine de houille, attribua ce phénomène à une vapeur que dégageait spontanément la houille. Voulant vérifier sa supposition, il soumit le charbon de cette mine à la distillation, et constata la production de quatre corps différents : un gaz inflammable, une huile noire combustible, un liquide aqueux ammoniacal, et comme résidu, du coke ; de plus, il reconnut que le gaz, qu'il désigna sous le nom d'*esprit-de-houille*, conservé dans des vessies, ne perdait pas sa propriété éclairante. Haller, répétant cette expérience en 1744, démontra que la houille, soumise à la distillation, donne le tiers de son poids de gaz inflammable. Vingt-cinq ans après, le docteur Watson, évêque de Landaff, dans un travail qu'il fit sur les produits de la distillation du charbon et du bois, trouva les mêmes résultats que ses prédécesseurs, en remarquant que le gaz peut encore brûler malgré des lavages et un long parcours dans des tubes recourbés.

En 1784, Mincklers, professeur à Louvain, chercha à employer le gaz de la houille pour gonfler les ballons.

En 1786, lord Dundonald ayant fait construire des fours pour obtenir du goudron par la distillation de la houille, reconnut bien que les gaz qui s'échappaient étaient inflammables, mais loin de songer à s'en servir pour l'éclairage, il les laissait fuir par tous les interstices, pour les brûler à l'entrée des fourneaux ; les ouvriers imaginèrent pour se récréer, de disposer des tubes métalliques destinés à recueillir le gaz qu'ils enflammaient ensuite. Un Allemand, nommé Diller, s'emparant de cette expérience, eut l'idée de disposer des flambeaux alimentés

par le gaz provenant de la houille et fit cet essai en public sur un théâtre de Londres, sous le nom de *lumière philosophique*.

Ces observations isolées, faites un peu au hasard, et sans aucune idée d'application industrielle, ne constituent nullement la découverte de l'éclairage au gaz; l'honneur de cette invention revient incontestablement à Philippe Lebon, ingénieur français, à qui sont dues les premières expériences sur l'emploi des produits de la décomposition des matières organiques, comme moyen d'éclairage.

C'est en 1785, que Lebon imagina de distiller le bois en vases clos pour en retirer d'une part du charbon et de l'acide acétique, et de l'autre des gaz qu'il fit servir à l'éclairage; il démontra que la houille est plus propre que le bois à la fabrication du gaz d'éclairage. L'an VII de la République, il présenta à l'Institut un Mémoire dans lequel il pressentait toute l'importance de sa découverte, et ayant pour titre : *Thermolampes ou poêles qui chauffent, qui éclairent avec économie, et offrent une force motrice applicable à toute espèce de machines.* Il prit un brevet l'année suivante; quelques mois après, les appartements et les jardins de l'hôtel de Seignelay, rue Saint-Dominique, à Paris, furent entièrement illuminés par le gaz de la houille; plus tard, il alla continuer ses essais au Havre; mais le gaz qu'il employait, n'étant pas convenablement épuré, répandait, en brûlant, une odeur désagréable; aussi le public ne porta qu'un intérêt médiocre à cette découverte.

En 1798, un Anglais nommé Murdoch, mit en pratique le procédé de Lebon. Il éclaira l'usine de James Watt, située près de Birmingham. En 1802, à l'occasion de la paix d'Amiens, il fit sur la façade de l'usine une illumination brillante, qui excita l'admiration des habitants de Birmingham. Quelque temps après, MM. Philips et Lee, filateurs de coton, à Manchester, firent éclairer leur établissement par ce procédé. Mais le gaz livré à la consommation étant mal épuré et mélangé à tous les produits qui accompagnent sa production, ne pouvait pas servir dans une manufacture; aussi cette industrie naissante avait-elle besoin de grands perfectionnements, qui n'ont pu être obtenus qu'à l'aide d'une persévérance soutenue.

Les expériences sur le gaz furent continuées, en 1802, par un Allemand, nommé Winsor, qui, après avoir publié en allemand et en anglais le Mémoire de Lebon, arriva à Londres en 1803, enthousiasmé de l'idée de l'ingénieur français; il y fit les annonces les plus pompeuses pour engager le public à souscrire aux actions d'une société pour l'éclairage au gaz, ou comme il l'appelait, d'une *Compagnie nationale pour la lumière et la chaleur.*

Il réussit enfin à en former une, au capital social de 1,250,000 francs. Cette somme fut entièrement absorbée par les frais d'installation et la mauvaise direction qu'il donna à ses essais, pour la continuation desquels il obtint encore 460,000 francs; ce ne fut qu'en 1816, qu'un bill du Parlement lui accorda le privilége d'exploitation qui lui avait été

toujours refusé, et que fut fondée la première Compagnie pour l'éclairage au gaz, sous le nom de *Compagnie royale d'éclairage par le gaz.*

Winsor vint à Paris, et chercha à établir dans cette ville la nouvelle industrie. Après des luttes nombreuses, il finit, en 1817, par monter à ses frais un petit établissement pour l'éclairage du passage des Panoramas; cette expérience décida l'opinion publique en faveur de l'éclairage au gaz; et bientôt une Compagnie fut constituée au capital de 1,200,000 francs; mais Winsor la dirigea mal; en 1820 elle fut obligée de liquider. L'ingénieur Pauwels, à qui l'industrie du gaz doit ses principaux perfectionnements, racheta le matériel pour la somme de 167,000 francs; il fonda l'usine Poissonnière, qui devint le point de départ de toutes celles que Paris renferme.

On a cherché à remplacer la houille par des résines, des huiles grasses, des huiles de schiste, des mélanges de goudron et de vapeur d'eau qu'on fait passer sur du coke chauffé au rouge. Ces divers procédés sont employés dans quelques usines; mais en général, ils n'ont pu soutenir la concurrence avec la distillation de la houille; en effet, cette substance est abondante, d'un prix peu élevé et donne des produits dont l'un est le gaz d'éclairage et l'autre le coke, c'est-à-dire un des meilleurs combustibles connus.

Dans un procédé imaginé et mis en pratique par M. Selligue, on fait d'abord passer de la vapeur d'eau sur du coke incandescent; les gaz, peu éclairants, produits par la décomposition de l'eau, traversent un cylindre chauffé au rouge, et rempli de chaînes en fer sur lesquelles on fait arriver, d'une manière continue, des huiles de qualités inférieures, qui se décomposent au contact de la surface métallique incandescente, en donnant des produits qui brûlent avec une flamme très-brillante.

Le gaz d'huile ou de résine est plus éclairant que celui de houille. Cette propriété est due à ce qu'il contient une quantité beaucoup plus considérable d'hydrogène bicarboné et de divers carbures d'hydrogène volatils. Il ne contient pas d'ailleurs d'hydrogène sulfuré, de sulfure de carbone ou d'ammoniaque, corps qui se trouvent ordinairement dans le gaz de houille.

HOUILLES.

Toutes les houilles ne sont pas également propres à la fabrication du gaz; en général, ce sont celles qui sont les plus riches en carbures d'hydrogène, et qui renferment de l'hydrogène en excès, pour former de l'eau avec l'oxygène de la même houille, qui doivent mériter la préférence. Les compagnies exploitent, presque toujours, les houilles *demi-grasses*, que l'on estime plus que les houilles *grasses*, qui coûtent plus cher, sont d'une distillation difficile et donnent d'ailleurs du goudron en grande abondance. Les houilles *maigres* donnent un coke qui ne s'agglomère pas facilement et fournissent peu de gaz.

Les bassins houillers d'Anzin, de Douchy, de Commentry et de Mons, alimentent les usines du nord de la France, ainsi que celles de la haute et de la basse Seine. Le *flénu* de Mons se rapproche beaucoup du *cannel-coal* de Lancashire, qui est le charbon de terre le plus estimé, en Angleterre, pour la fabrication du gaz. Le flénu de Mons est inférieur au *cannel-coal*, quant à la qualité et à la quantité du gaz qu'il produit; mais il donne du coke moins *fritté* et plus *marchand*.

Le bassin de Saint-Etienne fournit à l'industrie, des houilles qui donnent une grande quantité d'un gaz sulfuré; on l'emploie dans les usines du centre et de l'est de la France.

Le *boghead* est un schiste bitumineux, exploité en Écosse, qui est d'un emploi avantageux lorsque les usines ont à fournir une quantité de lumière dépassant la consommation habituelle. Le boghead donne un volume de gaz quatre fois plus considérable que la houille, et d'un pouvoir éclairant triple, ce qui permet, en employant ce schiste, d'obtenir une lumière plus intense, sans modifier les appareils; car exposé à l'action de la chaleur il se comporte exactement comme la houille.

Il faut éviter avec soin l'emploi des houilles très-pyriteuses, dont le soufre forme de l'hydrogène sulfuré aux dépens du gaz qui perd ainsi une partie de son hydrogène.

La nature du coke qu'on obtient comme résidu, doit encore être prise en considération; il faut qu'il laisse peu de cendres après sa combustion et qu'il soit le plus dense possible lorsqu'il est destiné aux opérations métallurgiques ou au chauffage des locomotives. Mais, quand le coke doit servir au chauffage domestique, il est préférable d'obtenir un produit moins lourd, car le coke dur s'éteindrait dans nos foyers.

Toutes les espèces de houille ne donnent pas la même quantité de gaz, ainsi que le démontre le tableau suivant :

	Rendement en mètres cubes par 100 kil.
Houille de Saint-Etienne	20 à 27
— de Griseuil (Belgique)	20 à 21
— dure de Mons	20 à 26
— de Fins et flénu	27
— du meilleur flénu	33
— ordinaire anglaise	21
— de Newcastle (cherry coal)	30 à 34
— compacte anglaise (cannel coal)	32

Dans les usines, pour 100 kilogrammes de houille, on compte habituellement sur un rendement moyen de 25 mètres cubes de gaz, 4 à 4 1/2 kilogrammes de goudron et 1^{hect}, 66 de coke.

L'état hygrométrique de la houille est d'une grande importance; car

l'humidité exerce une fâcheuse influence sur la production du gaz, comme le démontre l'expérience suivante.

Un kilogramme de houille contenant 10 p. 100 d'eau a donné :

Gaz de bonne qualité....	160 litres.
Gaz de mauvaise qualité	92 litres.
	252 litres.

Une quantité égale de la même houille desséchée a rendu :

Gaz de bonne qualité.....	240 litres.
Gaz de mauvaise qualité	92 litres.
	332 litres. (M. Penot.)

La houille, exposée depuis longtemps à l'air, donne bien le même volume de gaz qu'une houille fraîche, mais le pouvoir éclairant est presque nul; le coke qui en résulte est également de mauvaise qualité.

Il est convenable de s'assurer de la qualité d'une houille en essayant ses produits de décomposition avec une cornue et un gazomètre particuliers; on apprécie ainsi la houille dans les conditions semblables à celles auxquelles elle est soumise lors de la distillation en grand; le volume du gaz obtenu est mesuré; son pouvoir éclairant est déterminé, en prenant une lampe Carcel comme type de comparaison; la quantité de coke évaluée et sa qualité essayée sur une grille d'appartement; de cette manière on possède tous les éléments nécessaires pour juger la valeur industrielle d'une houille.

Il est plus économique de distiller les houilles qui donnent un beau gaz, parce que ce sont celles qui à poids égal en donnent un grand volume. Or, comme tous les frais de fabrication portent sur le gaz, que le bénéfice de l'opération en dépend presque entièrement, on gagne à retirer 2 ou 3 mètres cubes de plus, de 100 kilogrammes de houille, lors même que celle-ci serait d'un prix élevé. On a également intérêt à distiller des houilles qui renferment le moins possible de cendres, car la cendre paie au transport comme de la vraie houille, elle exige les mêmes frais de main-d'œuvre et de distillation, elle ne produit pas de gaz, et reste dans le coke dont elle diminue la qualité.

DISTILLATION DE LA HOUILLE.

La fabrication du gaz repose sur l'application méthodique des phénomènes généraux de la décomposition des matières organiques soumises à l'action de la chaleur sans le contact de l'air. L'examen des effets que produit la chaleur appliquée graduellement sur la houille, démontre qu'à 100° elle n'éprouve pas de modifications appréciables;

à 150° son eau d'interposition est chassée; enfin, si la température s'élève, les phénomènes de décomposition se manifestent. Les corps qui ont entre eux le plus d'affinité se combinent dans les premiers moments, ainsi il passe de l'eau en grande quantité, de l'acide carbonique et quelques gaz inflammables, puis la décomposition s'arrête; il se forme de nouveaux corps qui ont besoin d'une température plus élevée pour se décomposer; c'est une seconde période qui commence, dans laquelle on constate encore la production d'une petite proportion d'eau; l'acide carbonique augmente; l'oxyde de carbone se dégage et l'hydrogène naissant se combine au carbone et s'échappe sous forme de carbures d'hydrogène; à ce moment l'azote et le soufre que contient la houille se mêlent à ces produits pyrogénés à l'état d'ammoniaque, de cyanogène, de sulfure de carbone, de sulfhydrate et de sulfocyanhydrate d'ammoniaque. La cornue contient un résidu composé de carbone en excès, d'hydrogène et d'oxygène. En soumettant encore ce mélange à une température très-élevée, il se forme des carbures d'hydrogène peu volatils, de l'oxyde de carbone accompagné d'hydrogène libre et du gaz des marais provenant d'une réaction secondaire; le résidu est du coke. Telle est la marche des phénomènes de décomposition si la chaleur a été appliquée graduellement; lorsqu'au contraire la houille est soumise immédiatement à une température brusque, cette régularité dans les réactions disparaît, les mêmes composés se produisent, mais réagissant à l'état naissant les uns sur les autres, ils donnent de nouveaux produits d'une nature complexe. Il résulte de ces observations que : lorsque la température sera élevée, la quantité du gaz produit sera plus grande; que quand elle sera basse, les produits huileux volatils seront abondants et le volume du gaz sera très-faible.

Le premier appareil destiné à la distillation de la houille se composait d'un fourneau mobile dans lequel une cornue était placée verticalement; elle était fermée par un obturateur muni d'un tube de dégagement pour conduire le gaz dans une caisse divisée en trois compartiments : le premier rempli d'eau, le second renfermant une dissolution de potasse ou un lait de chaux pour enlever les acides sulfhydrique et carbonique; le troisième était vide et destiné à recevoir les produits liquides. Le gaz épuré se rendait dans un gazomètre composé d'une grande caisse carrée pleine d'eau, dans laquelle s'enfonçait une cloche munie d'un tube de sûreté, ouvert dans toute sa longueur, plongeant complétement dans le liquide lorsque la cloche était vide, et affleurant le liquide quand celle-ci était remplie, d'où il résultait que l'excès de gaz se dégageait dans l'air. Une fois le gaz écoulé, le tube en descendant avec la cloche plongeait dans l'eau et le passage se trouvait intercepté. Il fallait laisser refroidir la cornue pour recommencer une nouvelle opération.

C'est à l'ingénieur Clegg que sont dues les premières améliorations apportées à la construction des appareils distillatoires. Il remplaça le

fourneau précédent par un fourneau en briques recrépies avec de la terre à four; à la cornue verticale il substitua des cornues horizontales fixées à la maçonnerie et portant à leur extrémité extérieure un tube vertical destiné au dégagement du gaz et venant plonger dans un cylindre en fonte pour condenser l'eau ammoniacale et les goudrons; un trop-plein facilitant l'écoulement des liquides donnait aux tubes abducteurs un niveau d'eau constant; en sortant du cylindre le gaz allait se refroidir dans un serpentin communiquant avec la cuve du gazomètre, ce qui arrêtait les huiles entraînées mécaniquement. Le gaz s'épurait ensuite dans la cuve à compartiments et de là pénétrait dans le gazomètre. Comme dans l'autre système, il fallait laisser refroidir les cornues pour recommencer l'opération.

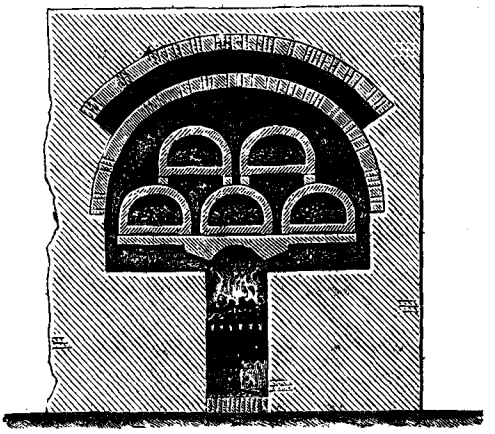


Fig. 426.

Les appareils employés aujourd'hui ne diffèrent de ces derniers que par des perfectionnements destinés à obtenir une grande économie de combustible et un travail continu.

Les fours adossés deux à deux contiennent ordinairement cinq cornues (*fig.* 426), en fonte ou en terre; ces dernières deviennent d'un emploi

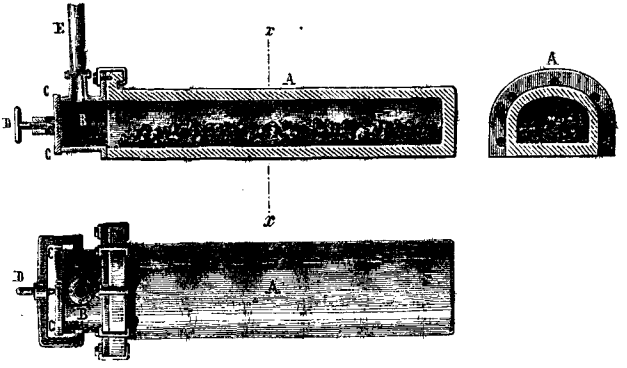


Fig. 427.

général. Elles sont de formes tumulaire, elliptique ou circulaire; mais la forme la plus généralement adoptée est celle d'un ⏛ renversé, A, A, A, (*fig.* 427). La partie antérieure de chaque cornue porte dans son épais-

seur une rainure dans laquelle on fixe des boulons recourbés en forme de crampons qui permettent de réunir la cornue à l'armature en fer B,

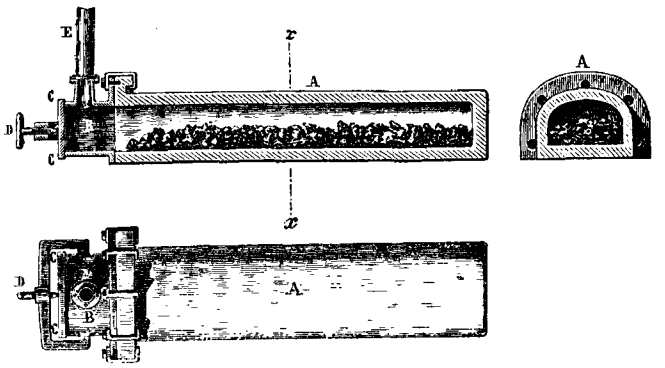
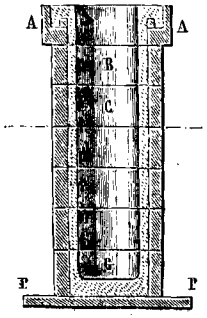


Fig. 427.

qui reçoit le tuyau vertical E. La cornue est fermée par un obturateur en fonte CC qui est maintenu par une vis de pression D; les bords de l'obturateur sont recouverts d'argile afin d'obtenir une fermeture hermétique.



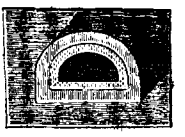


Fig. 428.

Les cornues sont faites dans les usines avec de l'argile réfractaire calcinée au rouge, ou avec les débris pulvérisés des cornues hors de service dont on a séparé les parties goudronneuses ; cette poudre est mélangée avec la moitié de son poids d'argile en pâte molle; la pâte doit être fortement malaxée, puis elle est moulée. Le moule qui sert à les confectionner est composé d'un certain nombre d'assises en bois (*fig.* 428), ayant à l'intérieur la forme de la cornue; l'assise G est d'abord placée sur un plateau de bois PPque l'on saupoudre de ciment sec sur lequel on étend la pâte en la tassant fortement avec un marteau de fer; ce fond étant fait d'une épaisseur de 12 centimètres, on élève les parois avec la pâte qu'il faut avoir soin de comprimer, on place la seconde assise qu'on fixe avec des clavettes, ainsi de suite jusqu'aux assises C et B; l'assise AA est élargie de manière à augmenter l'épaisseur de la cornue sur une hauteur de 25 centimètres; c'est dans cette épaisseur que l'on ménage une cavité pour huit boulons qui maintiennent l'armature de la cornue.

Une fois moulée, la cornue est abandonnée dans le moule pendant trois ou quatre jours, puis les assises sont enlevées, et la dessiccation s'achève lentement durant deux ou trois mois ; ensuite elle est soumise à la cuisson dans un four qui contient sept cornues posées debout; la cuisson conduite convenablement dure sept à huit jours.

Ce sont MM. Wilson et Devèze qui, les premiers, ont employé les cylindres en terre : cette amélioration, une des meilleures qui aient été apportées dans la fabrication du gaz, n'est cependant pas à l'abri des inconvénients. Les cornues en terre sont d'abord exposées à se fendre; d'un autre côté leur porosité permet au gaz de s'échapper, jusqu'à ce que les pores soient mastiqués par le goudron qui s'y décompose. C'est surtout dans les premiers jours de leur service que cette déperdition est sensible. En outre, les cornues en terre ne peuvent pas supporter, sans qu'il y ait une perte de 10 à 15 p. 100 dans le rendement, la pression de 15 à 18 centimètres qu'occasionnent l'immersion des tubes dans le barillet, les frottements et les immersions dans les appareils, plus celle qui résulte du poids du gazomètre que le gaz doit soulever, à laquelle s'ajoute la pression nécessaire pour contre-balancer le poids de la colonne atmosphérique quand l'usine se trouve placée au-dessus des lieux où le gaz doit être distribué.

Pour remédier à de si graves inconvénients on a imaginé divers systèmes destinés à ramener la pression à 1 centimètre, en aspirant le gaz dans les cornues par des moyens mécaniques obtenus en utilisant la chaleur perdue des cornues; celui inventé par Pauwels offre les plus grands avantages par sa simplicité et la régularité de sa marche.

Ce système se compose de trois cloches (*fig.* 429 et 430) et d'un ré-

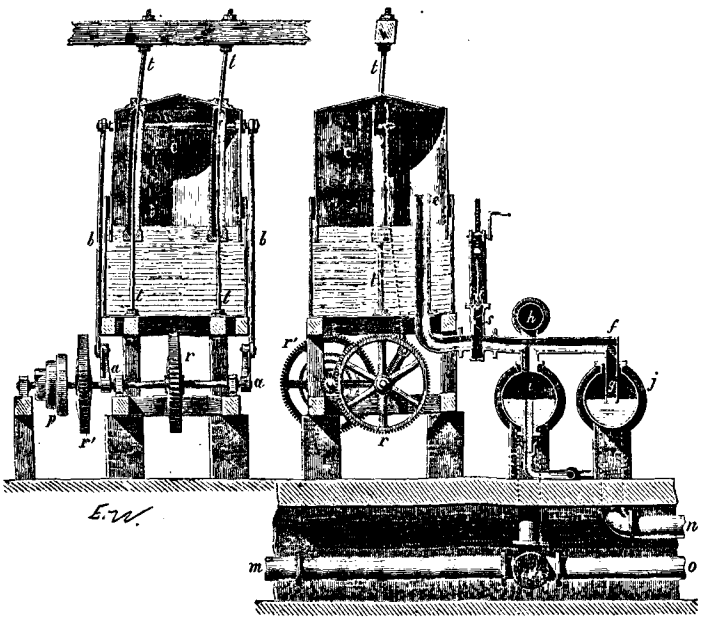


Fig. 429.

gulateur. Les cloches, dont une seule C est représentée dans la figure 429, sont disposées de manière à ce que par le mouvement de rotation de la

roue r, la première soit au bout de sa course, lorsque la seconde monte et que la troisième est à la moitié de sa hauteur.

La cloche C, par l'intermédiaire des bielles b, b, est mise en mouvement par la rotation de l'arbre aa portant la roue r que commande le système d'engrenage pr'; les tiges $tttt$ guident la cloche C dans sa marche. Quand la cloche s'élève, l'aspiration qu'elle produit amène du barillet le gaz par le tube mo dans le tube h et à travers l'eau du cylindre i, puis dans la cloche même par le tube vertical e. Au moment que la cloche descend, la pres-

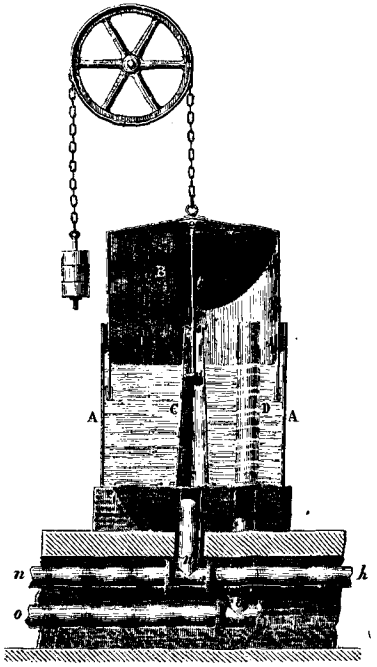


Fig. 430.

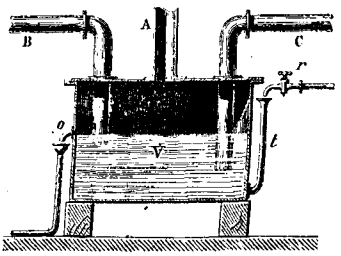


Fig. 431.

sion force le liquide à monter dans le tube h, tandis que la même pression agissant dans les tubes e, f, repousse le gaz par le tube g; le gaz traverse l'eau du cylindre j et s'échappe par le tube n qui le dirige vers le régulateur. On peut interrompre la communication entre l'aspirateur et les cornues, à l'aide d'une soupape s fixée à une crémaillère que l'on élève ou que l'on abaisse à l'aide d'une manivelle.

Le régulateur est indispensable, lorsque le gaz est aspiré mécaniquement; en effet, cette aspiration étant trop forte, il se ferait un vide partiel dans les cornues, l'air qui pénétrerait à travers les fissures pourrait, en se mélangeant au gaz, diminuer son pouvoir éclairant et même le rendre détonant; dans le cas contraire, lorsque l'aspiration est moins forte que la production, le gaz peut s'accumuler entre les cornues et l'aspirateur et augmenter ainsi la pression. Le régulateur (*fig.* 430) se compose d'une caisse AA en tôle remplie d'un liquide goudronneux, dans lequel plonge une cloche B; le tuyau C est adapté au tuyau nnh qui conduit le gaz au réfrigérant. Ce tube C permet au gaz de pénétrer dans la cloche B; dès que la pression, qui a été préalablement réglée par le contre-poids, est donnée par les cloches de l'aspirateur, une tige coni-

que *t*, située dans le tube C, monte avec la cloche et ferme l'ouverture supérieure de ce tube. Si l'arrivée du gaz diminue, la cloche B s'abaisse, le gaz des appareils entre librement, et le tuyau D, qui communique avec les cloches par le tube *oo*, leur fournit du gaz. Il est facile de comprendre qu'alors l'action de la pompe s'amoindrit, car dès que le gaz cesse d'arriver des cornues, elle l'emprunte dans la cloche B pour le lui rendre immédiatement. C'est là le jeu de cet appareil, de pouvoir aspirer et refouler un volume de gaz plus grand que les cornues n'en produisent; d'un autre côté, le régulateur lui fournit continuellement l'excès correspondant à l'effet total.

Dans le but de maintenir sur les cornues une pression régulière, il est nécessaire de placer entre l'aspirateur et le barillet une caisse fermée V (*fig.* 431), où est entretenu un niveau constant, à l'aide d'un robinet *r* qui laisse écouler de l'eau par un tube latéral; tandis que le tube *o* faisant l'office de *trop-plein* permet la sortie de l'eau en excès. Un tube B, qui plonge de 2 centimètres dans l'eau de la caisse V la met en communication avec le barillet; le tube A la met en relation avec l'aspirateur, qui doit vaincre la pression exercée dans la caisse V, de manière à ce que le gaz sorte par le tube B; mais pour que l'aspirateur n'amoindrisse pas cette pression, afin d'éviter l'entrée de l'air par les joints, il suffit de faire communiquer la caisse V, par un tube C, avec un gazomètre où le gaz soit maintenu sous une pression constante de 18 centimètres, si le tube C plonge de 22 centimètres dans l'eau du vase V, le gaz, ne déplaçant qu'une colonne d'eau de 18 centimètres, ne peut pénétrer dans la caisse V, même quand l'aspirateur ferait un vide de 3 centimètres; mais si l'aspiration allait jusqu'à 4 centimètres, alors le gaz passant par le tube D en entrant dans la caisse V fournirait à l'aspirateur le volume de gaz que le barillet ne pourrait donner, et les cornues auraient encore une pression de 1 centimètre, qui resterait invariable.

La fabrication du gaz étant continue, lorsqu'on charge une cornue, elle est au rouge vif, aussi les premières parties de houille qui sont introduites, distillent et remplissent le cylindre de gaz, ce qui fait que quand un ouvrier vient placer l'obturateur, il ne reste plus d'air dans l'appareil; mais la houille froide a abaissé la température : la décomposition suit alors la marche que nous avons indiquée en commençant. Les gaz qui distillent pendant la première demi-heure sont peu éclairants; dans la seconde, le produit est très-riche en hydrogène bicarboné et par conséquent très-éclairant; la proportion de ce gaz diminue à mesure que l'opération s'avance, et à la fin les gaz contiennent une quantité considérable d'hydrogène et d'oxyde de carbone qui sont peu éclairants.

Un gaz de houille analysé dans la première heure de la distillation a donné 13 p. 100 d'hydrogène bicarboné; après cinq heures, le gaz n'en contenait plus que 8 p. 100 et après dix heures il était mêlé à 6 p. 100 d'hydrogène.

La densité des gaz après la première heure était 0,620; après cinq

heures elle était 0,50 ; vers la fin de l'expérience, après dix heures de calcination, cette densité n'était plus que 0,345.

Voici la composition d'un gaz de bonne qualité, provenant d'une usine d'Angleterre et analysé avant d'avoir été épuré.

Hydrogène bicarboné	8
Hydrogène protocarboné	72
Oxyde de carbone	13
Acide carbonique	4
Acide sulfhydrique	3
	100

(M. HENRY.)

Le tableau suivant indique la composition et le pouvoir éclairant de 100 volumes de gaz aux différentes époques de la distillation.

GAZ 100 VOLUMES.	HYDROGÈNE BICARBONÉ et carbures d'hydrog. liquides.	HYDROGÈNE CARBONÉ.	HYDROGÈNE.	OXYDE DE CARBONE.	AZOTE.	POUVOIR ÉCLAIRANT.
1er gaz	13	82,5	»	3,2	1,3	56
2e	12	72,0	8,8	1,9	5,3	48
3e	12	58,0	16,0	12,3	1,7	40
4e	7	36,0	21,3	11,0	4,7	35
5e	»	20,0	60,0	10,0	10,0	10

La température d'une cornue doit être régulière ; elle ne doit jamais être au-dessus du rouge vif ; si l'on dépasse cette température, le pouvoir éclairant du gaz diminue ; parce qu'il est décomposé au contact des parois surchauffées de l'appareil : il se forme de la naphtaline qui est entraînée par le courant de gaz et obstrue les tuyaux.

La durée de la distillation varie suivant les variétés de houille ; elle doit être déterminée à l'avance, car il n'est pas du tout avantageux de prolonger trop longtemps le chauffage ; la production est faible et le gaz peu éclairant, ainsi que le démontre l'expérience suivante :

Après la 1re heure de distillation le gazomètre avait monté de..			38,00
— 2e	—	en plus de..	29,00
— 3e	—	—	22,00
— 4e	—	—	15,66
— 5e	—	—	9,33
— 6e	—	—	6,00

Il est facile de reconnaître les caractères d'une bonne distillation. Le coke doit être blanc et ne donner lieu à aucun dégagement de gaz lors de l'ouverture de la cornue ; quand, au contraire, le coke est brun et recouvert de petites flammes à sa surface, on peut être certain que la distillation est incomplète.

Le gaz contient toujours des vapeurs combustibles qui augmentent

son pouvoir éclairant. Ces vapeurs qui ne se condensent pas entièrement dans les épurateurs et dans les tuyaux de conduite du gaz, sont formées de divers carbures d'hydrogène parmi lesquels se trouve surtout de la benzine.

Les gaz non éclairants se comportent envers ces carbures d'hydrogène de la même manière que l'hydrogène envers la benzine, car ces huiles volatiles n'arriveraient pas au bec si elles n'y étaient entraînées, à l'état de vapeurs, par le gaz qui leur sert de véhicule et les présente à l'air dans une extrême division, d'où il résulte qu'elles sont complétement brûlées.

Les produits de la décomposition de la houille sont très-nombreux, ils se divisent en trois catégories :

1° De la vapeur de sulfure de carbone et les gaz suivants :

Gaz hydrogène bicarboné ;	Gaz azote ;
— hydrogène protocarboné ;	— acide carbonique ;
— hydrogène ;	— acide sulfhydrique.
— oxyde de carbone.	

2° De l'eau ammoniacale renfermant l'ammoniaque sous forme de carbonate, de chlorhydrate, de sulfhydrate, de cyanhydrate, de sulfocyanhydrate, de sulfite et d'hyposulfite. Elle contient aussi du goudron soluble dans une eau alcaline.

3° Du goudron qui renferme également un grand nombre de substances dont on peut faire trois divisions.

1° *Substances acides.*

Acide phénique,	Acide rosolique.

2° *Substances alcalines.*

Aniline,	Lutidine,
Quinoléine,	Petinine,
Pyrrhol,	Picoline,
Cryptidine,	Pyridine,
Collidine,	Parvoline.

3° *Substances neutres.*

Benzine,	Cumène,
Naphtaline,	Chrysène,
Paranaphtaline,	Pyrène.
Toluène,	

Il s'y trouve en outre de petites quantités de carbures d'hydrogène homologues du gaz oléfiant : le propylène C^6H^6 et le butylène C^8H^8. (Voy. l'étude de ces corps dans la chimie organique.)

Le coke des cornues est très-léger ; il convient pour le chauffage domestique, et dans diverses opérations industrielles ; mais il n'est pas

assez dense pour pouvoir servir au chauffage des locomotives, ou aux arts métallurgiques; les usines à gaz sont souvent encombrées de coke qui n'a pas pu trouver de débouchés.

Pauwels imagina d'opérer la distillation de la houille dans de grands fours, afin que le coke fût tenu dans des conditions analogues à celui qui est préparé pour la métallurgie. La houille se trouvant en grande masse, la décomposition se fait lentement, de manière que la houille ramollie par une haute température et comprimée par le poids considérable de sa propre masse, est à peine soulevée par le dégagement gazeux, elle s'affaisse et conserve une densité augmentée encore par le retrait qu'éprouve le coke en refroidissant. Voici la description succincte d'un four à coke, semblable à ceux qu'établissent MM. Knabb frères (*fig.* 432). La sole de forme rectangulaire offre

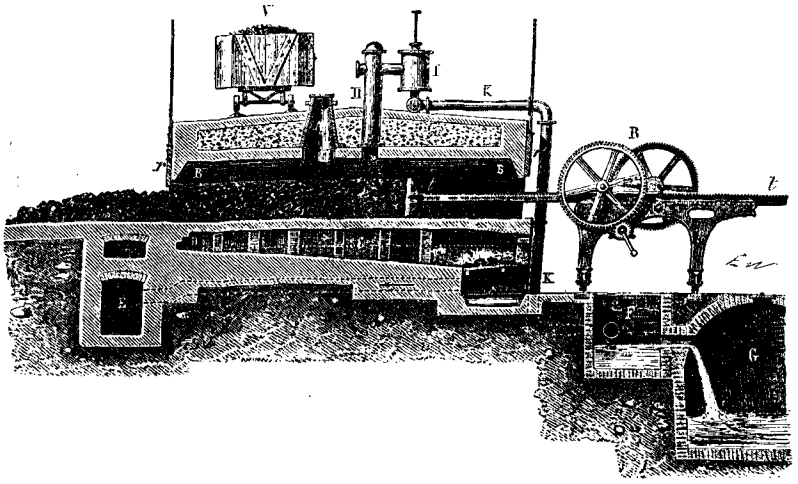


Fig. 432.

une pente de 30 centimètres vers la partie postérieure pour faciliter le défournement; elle a 7 mètres de longueur sur $1^{m},80$ de largeur; la cavité BB du four est élevée de 80 centimètres de la sole au milieu de la voûte; un massif en maçonnerie, disposé en plan incliné à la partie postérieure et en dehors des fours, continue la sole; les parois sont chauffées principalement à l'aide des gaz et d'une partie du charbon que l'on brûle dans la cavité de ce four à la fin des opérations; de plus la température est maintenue à un degré convenable au moyen de houille ou de menu coke, dans un fourneau supplémentaire A. Les produits de la combustion parcourent toute la surface inférieure de la sole en passant dans les carneaux C, D, circulent dans le sens indiqué par les flèches, et s'introduisent dans la cheminée E commune à tous les fours disposés dans un même massif. Les portes à coulisses r, r'

peuvent être ouvertes à l'aide d'un treuil, mobile sur des galets, glissant sur deux rails qui longent en avant et en arrière les deux façades des fours.

Au moment où le four est chauffé au rouge, les portes étant levées, on place sur l'ouverture A un entonnoir, puis on amène au-devant de cette embouchure un waggon monté sur des roulettes et cheminant sur un rail spécial, porté par un bâti solide qui règne au-dessus de tous les fours; alors on fait basculer la caisse V pleine de houille. Cette manœuvre, réitérée cinq fois, introduit dans le four 5,000 kilogrammes de houille; chaque fois que l'un des waggons a versé une charge de 1,000 kilogrammes, des ouvriers, à l'aide d'un râble, étendent la houille sur la sole du four.

Les cinq charges étant ajoutées, on abaisse les deux portes r et r' qui sont lutées et serrées avec des clavettes; on enlève l'entonnoir, que l'on remplace par un tampon obturateur qui par son poids et à l'aide d'un peu de lut clôt hermétiquement cette embouchure. La distillation commence; les gaz et les vapeurs passent par le tube horizontal HKK, muni d'une soupape I, destinée à régulariser le dégagement, et de là dans des cuves en maçonnerie F, G, où se déposent les goudrons et qui sont communes aux tubes semblables qui amènent le gaz de dix à douze fours. Afin de régler le chauffage par le foyer pendant le temps où il est nécessaire, il fallait limiter, au point convenable, la section de passage des produits de la combustion; on y est parvenu aisément en introduisant dans un carneau spécial une plaque épaisse en terre réfractaire, et la poussant plus ou moins à l'aide d'une tige à bout recourbé qui s'engage dans une entaille de la plaque. Lorsque le tirage est bien réglé, il est utile de maintenir sans changement le passage, tout en se réservant le moyen de le fermer complétement lorsqu'on cesse le feu; ce qui a été fait à l'aide d'un deuxième carneau dans lequel on introduit une plaque qui laisse toute la section ouverte; on la ferme à volonté, mais sans déranger la première plaque. La distillation dure 72 heures, y compris le temps du chargement et du déchargement. (M. Payen.)

L'appareil qui sert au déchargement porte le nom de *repoussoir;* il est formé d'une longue crémaillère de fonte *tt* qui se meut horizontalement. Elle est supportée par des galets roulant sur des rails longeant les fours accolés les uns aux autres et est terminée en avant par une plate-forme transversale de la largeur du four. Lorsque la distillation est achevée, on fait rouler cet appareil jusqu'à l'ouverture du four, la crémaillère est alors mue par un système d'engrenage R sur lequel agit une seule manivelle manœuvrée par quatre hommes. Cette crémaillère, par son mouvement horizontal, approche de l'embouchure la plate-forme fixée solidement à son extrémité; la barre dentée est guidée par les galets. En continuant de faire avancer la plate-forme, celle-ci pousse énergiquement la masse de coke, qui glisse lentement, en suivant la pente de la sole et sort tout entière du four, par l'embouchure posté-

rieure qui correspond à la porte *r* qui est levée. Il se produit ainsi par le seul passage d'un plan horizontal à un plan incliné un ébranlement dans toute la masse qui se partage en blocs irréguliers. A mesure que la masse incandescente sort du four, on l'éteint en y projetant de l'eau. Dès que la masse est sortie du four on recommence une autre opération.

Le coke ainsi obtenu est très-dur, et, si la houille contient peu de cendres, il peut être employé aux opérations métallurgiques. Par ce procédé on obtient un peu moins de gaz, dans le rapport de 23 à 19 mètres cubes; lorsqu'on ne veut pas le recueillir pour l'éclairage, il peut servir avantageusement au chauffage des fours, ce qui nécessite une disposition particulière du foyer. Le pouvoir éclairant de ce gaz est de 10 à 12 pour 100 inférieur à celui qui est obtenu dans les cornues, mais les goudrons sont d'une qualité supérieure.

Au sortir des cloches d'aspiration le gaz se rend dans un appareil de condensation nommé jeu d'orgue formé d'une série de tuyaux de fonte en forme d'U renversé dans lesquels le gaz se refroidit par rayonnement; de là il passe dans les cuves d'épuration pour être débarrassé de toutes les impuretés qui l'accompagnent.

L'épuration est une des opérations les plus importantes de la fabrication du gaz, elle comprend deux parties : l'épuration physique et l'épuration chimique.

ÉPURATION PHYSIQUE.

Le gaz en sortant du jeu d'orgue n'est pas encore débarrassé des goudrons qui le souillent; pour compléter et obtenir une bonne épuration physique qui facilite l'épuration chimique, on fait passer le gaz à travers une longue colonne de coke. Le gaz ainsi divisé abandonne les corps pyrogénés qu'il contient; cette action est encore augmentée par l'écoulement d'un mince filet d'eau. Dans le principe cette colonne n'était destinée qu'à une action mécanique, mais l'eau retient de l'ammoniaque, et maintenant on remplace l'eau ordinaire par l'eau ammoniacale provenant de la distillation; on augmente ainsi le degré de cette liqueur qui sert ensuite à la préparation des sels ammoniacaux. Cette eau doit opérer un commencement d'épuration chimique; il était donc intéressant de connaître la proportion de carbonate d'ammoniaque qu'elle absorbe; de savoir si elle dissout l'acide sulfhydrique, et dans ce cas s'il y a un déplacement d'acide carbonique qui, rejeté dans le gaz, en altère le pouvoir éclairant; enfin l'action mécanique de l'eau est-elle funeste par une trop grande condensation d'hydrocarbures. Voici les chiffres recueillis à ce sujet, ils indiquent ce qu'il est permis d'attendre de l'eau comme agent d'épuration :

ACTION DE L'EAU AMMONIACALE SUR L'AMMONIAQUE.

AVANT LA COLONNE DE COKE.		APRÈS LA COLONNE DE COKE.	
QUANTITÉ D'AMMONIAQUE par mètre cube.	DEGRÉ de L'EAU AMMONIACALE.	QUANTITÉ D'AMMONIAQUE par mètre cube.	DEGRÉ de L'EAU AMMONIACALE.
gr. 7,80	2,4	gr. 1,28	2,5
7,34	2,4	2,30	2,5
6,54	2,5	2,45	2,6
8,05	2,4	2,42	2,5
6,78	2,3	2,30	2,5
5,50	1,9	1,45	2,0

ACTION DE L'EAU AMMONIACALE SUR L'ACIDE SULFHYDRIQUE.

AVANT LA COLONNE DE COKE.		APRÈS LA COLONNE DE COKE.	
QUANTITÉ D'ACIDE SULFHYDRIQUE par mètre cube.	DEGRÉ de L'EAU AMMONIACALE.	QUANTITÉ D'ACIDE SULFHYDRIQUE par mètre cube.	DEGRÉ de L'EAU AMMONIACALE.
7,87	2,4	2,81	2,5
6,51	2,4	2,30	2,5
7,94	2,5	2,80	2,6
7,51	2,4	3,05	2,5
5,75	2,3	0,452	2,5
8,37	1,9	1,38	2,0

ACTION DE L'EAU AMMONIACALE SUR L'ACIDE CARBONIQUE.

AVANT LA COLONNE DE COKE.		APRÈS LA COLONNE DE COKE.	
QUANTITÉ D'ACIDE CARBONIQUE par mètre cube.	DEGRÉ de L'EAU AMMONIACALE.	QUANTITÉ D'ACIDE CARBONIQUE. par mètre cube.	DEGRÉ de L'EAU AMMONIACALE.
11	2,1	9,5	2,2
7,220	2,2	6,125	2,3
8	2,2	6,300	2,3
9,860	2,0	4,33	2,1
8,150	2,0	5,110	2,1
9,125	2,1	7,250	2,2
9,440	2,1	5,245	2,2

Ces tableaux montrent que l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique sont absorbés avec bien plus de facilité que l'acide carbonique; ceci s'explique par le fait que l'ammoniaque produit avec l'acide carbonique un bicarbonate. L'hydrogène sulfuré déplace cet acide en formant un sel plus soluble que le bicarbonate d'ammoniaque.

Dans cette épuration, la condition importante à remplir, est d'effectuer les lavages avec le moins d'eau possible; autrement, le gaz abandonne ses hydrocarbures légers au détriment du pouvoir éclairant.

Dans les expériences précédentes le pouvoir éclairant du gaz n'a pas changé, comme le montrent les essais photométriques suivants :

AVANT LA COLONNE DE COKE. — POUVOIR ÉCLAIRANT DU GAZ.	APRÈS LA COLONNE DE COKE. — POUVOIR ÉCLAIRANT DU GAZ.	DÉPENSE D'HUILE DANS LA LAMPE CARCEL. — POUVOIR ÉCLAIRANT DE L'HUILE.
156 litres.	153 litres.	42 grammes.
129 —	128 —	42 —
122 —	120 —	42 —
125 —	122 —	42 —

(M. DUSSART.)

ÉPURATION CHIMIQUE.

Les composés qui doivent être éliminés par cette épuration sont l'ammoniaque, les acides sulfhydrique et carbonique : le premier parce qu'il constitue un produit commercial d'une très-grande valeur; le second, en raison des effets toxiques du produit de sa combustion, l'acide sulfureux, et le troisième parce qu'il diminue le pouvoir éclairant.

Élimination de l'ammoniaque. — Au début de la fabrication du gaz, l'épuration était négligée : on se contentait d'un simple barbotement du gaz dans l'eau pour enlever l'ammoniaque et d'un lait de chaux pour enlever l'hydrogène sulfuré. D'Arcet indiqua l'emploi de l'acide sulfurique que l'on plaçait dans une cuve en bois doublée de plomb. La réaction est complète et le pouvoir éclairant du gaz n'est pas diminué, mais deux inconvénients graves résultent de l'emploi de l'acide sulfurique; le premier dépend de l'acide qui, se trouvant entraîné mécaniquement, finit par détruire les tuyaux en fonte; le second provient de ce que l'ammoniaque est seule absorbée, et qu'une grande quantité d'acide carbonique se trouve rejetée dans le gaz; aussi ces raisons ont fait renoncer à l'emploi de l'acide sulfurique.

En 1840 M. Mallet proposa d'utiliser dans l'épuration du gaz les chlorures de fer et de manganèse, résidus sans valeur de la préparation du chlorure de chaux. La réaction du gaz sur les sels métalliques est très-simple, il s'opère entre les sels et le carbonate d'ammoniaque une double

décomposition ; il en résulte du chlorhydrate d'ammoniaque, du carbonate de manganèse et de l'oxyde de fer qui fixe l'acide sulfhydrique.

Les dissolutions métalliques sont placées dans trois laveurs disposés en cascade. Un tube plongeant de 3 centimètres dans la dissolution amène le gaz sous un diaphragme qui divise les bulles et multiplie ainsi le contact, pendant que des agitateurs, remuant le liquide, déterminent la formation du précipité ; les épurateurs sont pourvus de robinets placés au-dessous du niveau du liquide, afin de pouvoir s'assurer de son degré de saturation. Les laveurs en cascades présentent l'avantage de pouvoir faire circuler les dissolutions métalliques ; la solution la plus ancienne est placée dans la première cuve, tandis que l'épurateur est rempli avec une nouvelle dissolution. Lorsque les liqueurs sont saturées, elles sont soumises à l'évaporation, par le refroidissement tout le sel ammoniacal cristallise. Ce procédé présente l'avantage d'éliminer la totalité de l'ammoniaque et une partie de l'acide sulfhydrique, ce qui diminue la quantité de chaux destinée à arrêter ce gaz.

Mais d'un autre côté cette méthode d'épuration offre un grand inconvénient, qui résulte de l'augmentation de pression causée par l'immersion, dans le liquide, des tubes qui amènent le gaz.

Pour y remédier on a remplacé l'épurateur liquide par de la sciure de bois imprégnée de la dissolution des chlorures. Cette sciure est placée sur des claies, le gaz arrivant par le fond sature la première couche, tandis que les supérieures sont encore fraîches ; à chaque renouvellement de la cuve, les lits sont descendus d'un étage et le supérieur est chargé de sciure récemment imprégnée ; lorsque celle-ci est complétement saturée, elle est portée dans des cuves en bois à double fond où elle est soumise à un lavage méthodique ; les liquides résultant de ce lavage sont soumis à l'évaporation dans de grandes chaudières ; une fois arrivés à une concentration suffisante, ils sont versés dans des cristallisoirs où ils abandonnent le chlorhydrate d'ammoniaque par le refroidissement. Dans les usines éloignées des fabriques de chlorure de chaux, on peut remplacer ces chlorures par le sulfate de fer qui atteint le même but. La réaction du sulfate de chaux sur le carbonate d'ammoniaque est connue depuis longtemps, tout le monde sait qu'une dissolution de sulfate de chaux est décomposée par le carbonate d'ammoniaque ou que lorsqu'une dissolution de ce dernier sel passe à travers une couche de sulfate de chaux, la liqueur se charge de sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux s'est formé.

On a proposé l'application de cette réaction à l'épuration chimique du gaz en se servant des vieux plâtras qui proviennent des démolitions. D'après ce procédé, il faut broyer grossièrement ces plâtras, et les mélanger ensuite avec de la tannée et du poussier de coke après une addition préalable de 2 pour 100 d'acide sulfurique ; ce mélange humecté d'eau est placé sur des claies pour y recevoir l'action du gaz comme dans la méthode précédente .(M. DE CAVAILLON.)

Ce procédé n'est pas économique; les plâtras, il est vrai, ne coûtent que les frais de transport, mais l'addition d'acide sulfurique, qui ne sert qu'à transformer en sulfate le carbonate de chaux contenu dans le plâtre, en augmente beaucoup le prix; de plus, ce mélange n'est pas très-actif, ainsi que le démontrent les résultats indiqués dans le tableau suivant :

DURÉE de L'EXPÉRIENCE.	QUANTITÉ DE PLATRAS EMPLOYÉ.	QUANTITÉ DE GAZ PASSÉ SUR LE PLATRAS.	AMMONIAQUE PERDUE PAR MÈTRE CUBE.	AMMONIAQUE DANS LE GAZ PAR MÈTRE CUBE.
		mètres cubes.	grammes.	grammes.
24 heures....	18 hectolitres.	11,780	6,86	2,05
		11,910	6,75	2,50
		11,540	6,45	2,80
		11,760	6,30	1,90
		11,120	6,42	2,15
		11,510	6,30	2,05
			Moyenne: 6,50	Moyenne : 2,24

Le tiers de l'ammoniaque n'est pas arrêté et se trouve par conséquent perdu. Ce procédé ne peut être applicable qu'à la condition de multiplier les épurateurs et d'humecter souvent le mélange que dessèche le gaz en passant; lorsqu'il est très-humide, il est plus actif.

Le sulfate de plomb résidu de la fabrication de l'acétate d'alumine des indienneries peut être employé avec avantage dans les petites usines; car ce produit est peu abondant. C'est à M. Penot qu'est due son application qui repose sur la propriété qu'il a de transformer le carbonate d'ammoniaque en sulfate; le carbonate de plomb résultant de cette double décomposition absorbe l'hydrogène sulfuré. Après les lavages destinés à recueillir le sulfate d'ammoniaque, on trouve un résidu de sulfure et de carbonate de plomb qui, soumis à la calcination, se transforme en sulfate et en oxyde de plomb qui est reporté dans les cuves; comme il n'y a aucune perte de matière, la révivification peut être indéfinie.

Le chlorure de calcium pourrait être employé aussi à l'épuration de l'ammoniaque.

Élimination de l'acide sulfhydrique. — La chaux est la première substance qui ait été employée dans le but d'absorber l'acide sulfhydrique. Le choix de cette substance est justifié par son bas prix, et le parti qu'il est possible d'en tirer après son usage, soit pour la fabrication des mortiers, soit pour l'agriculture. Outre l'acide sulfhydrique, la chaux absorbe des composés azotés dont l'action fertilisante est reconnue; aussi elle est encore employée dans beaucoup d'usines.

L'épuration de l'acide sulfhydrique à l'aide de la chaux se faisait de la

même manière que celle de l'ammoniaque. Un lait de chaux très-épais était placé dans une caisse cylindrique pourvue d'un agitateur animé d'un mouvement continuel. Le gaz arrivait sous un diaphragme qui le divisait; mais on vit bientôt qu'un seul lavage ne suffisait pas. Cette caisse fut remplacée par un appareil méthodique composé de trois caisses placées en gradins, de manière à ce que le liquide de la plus élevée pût passer dans la seconde et de celle-ci dans la première d'où il était enlevé. Par ce procédé l'acide sulfhydrique était complétement absorbé, mais il en résultait une augmentation de pression sur les cornues et une perte de gaz : cet inconvénient fut éloigné en faisant usage de la vis d'Archimède servant à la fois d'agitateur et d'extracteur. Ce procédé exigeant l'emploi continuel d'une force motrice destinée à mettre les agitateurs en mouvement a été remplacé par l'épuration sèche. On dispose sur des claies en fer ou en osier un lit de mousse sur lequel on étend de la chaux éteinte, ainsi que le montre la coupe de la caisse représentée par la figure 433.

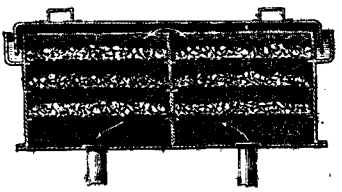


Fig. 433.

Deux genres de systèmes sont employés : dans le premier, appelé *système d'épuration directe*, le gaz est distribué séparément dans les deux rangées de caisses parallèles (*fig.* 433) d'où il sort épuré. Dans le second, qui a reçu le nom de *système méthodique*, les cuves offrent la même disposition, mais, par l'intermédiaire d'une cuve cylindrique nommée clef et située au centre, le gaz passe successivement d'une caisse dont la matière sert depuis plusieurs heures, dans une seconde moins vieille, puis dans une troisième. La clef intercepte le passage du gaz dans la quatrième caisse afin de pouvoir renouveler la substance épurante :

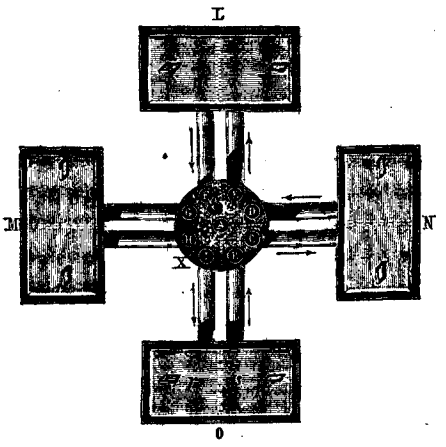


Fig. 434.

Voici la description d'un appareil de ce genre tel que le représente la figure 434. Huit tuyaux B, C, D, E, F, G, H et I, destinés à la circulation du gaz, viennent aboutir à la caisse cylindrique X. Deux autres tubes A, J, placés au centre, servent, le premier à l'entrée du gaz, le second à sa sortie. Une cloche divisée en cinq compartiments munis chacun de deux tuyaux ferme la caisse. Le gaz arrive par le tuyau A du condenseur se rend dans le compartiment *r*

de la caisse O, puis dans le compartiment *s*, d'où il passe dans le tuyau B, puis dans le tuyau C pour circuler dans la caisse N; de celle-ci il arrive dans la caisse L en passant par les tuyaux D et E, et circulant par le tuyau F il débouche en J, tuyau de sortie. Trois caisses d'épuration fonctionnent en même temps. La quatrième, la caisse M, est isolée; on y renouvelle la matière à épuration et on la met en état de remplacer celle des autres qui est la plus ancienne; alors pour opérer la substitution de la caisse M à la caisse L, par exemple, on soulève la cloche X et on lui fait faire un quart de tour. De cette manière les gaz ne passent plus en L; ils vont de N en O et de O en M; c'est-à-dire de la plus ancienne à la plus nouvelle caisse.

Au bout de six heures environ la dernière cuve commence à laisser passer l'acide sulfhydrique, à ce moment on la remplace, elle devient seconde cuve, et pendant six ou sept heures elle absorbe encore une assez grande quantité d'acide sulfhydrique; quant à la première cuve, elle est presque sans valeur. Au besoin deux cuves pourraient suffire, ce qui diminuerait la pression dans les appareils; du reste, en combinant l'épuration des colonnes de coke et celle des cuves, il serait possible de convertir l'épuration complète du gaz en un simple travail mécanique, ce qui procurerait une grande économie dans la main-d'œuvre.

Un hectolitre de chaux épure par le système méthodique le gaz provenant de la distillation de 51 hectolitres de houille, soit 1,400 à 1,500 mètres de gaz.

L'épuration méthodique offre de très-grands avantages, puisqu'elle réduit la main-d'œuvre et permet, tout en s'assurant une épuration complète, d'utiliser les matières devenues inactives.

M. Laming a établi dans plusieurs usines de Paris, un système d'épuration qui présente de grands avantages sur les précédents. Le gaz traverse des épurateurs ordinaires dans lesquels est disposé par couches un mélange de sciure de bois ou d'escarbilles de coke et de chaux éteinte, qu'on a arrosé de sulfate de fer. La matière active de ce mélange est l'hydrate de sesqui-oxyde de fer (Fe^2O^3) qui a la propriété en se combinant avec l'acide sulfhydrique de donner un sulfure de fer correspondant, ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$3HS + Fe^2O^3 = 3HO + Fe^2S^3.$$

Ce sulfure, exposé à l'air, absorbe l'oxygène : le soufre est déplacé et le sesqui-oxyde de fer (Fe^2O^3) est reproduit; une quantité s'élevant à 2 ou 3 pour 100 passe à l'état de sulfate.

Cette substance épurante est obtenue ordinairement en utilisant le résidu d'une opération précédente.

On prend 1 hectolitre de sciure de bois dans laquelle sont introduits 40 kilogrammes de sulfate de fer grossièrement pulvérisé, le tout est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau pour opérer la dissolu-

tion du sulfate de fer. Ce mélange sert d'abord à retenir l'ammoniaque : le carbonate d'ammoniaque qui le traverse, se transforme en sulfate, qu'on enlève par des lavages ; il reste un résidu de carbonate de fer très-divisé qui passe bientôt à l'état de sesqui-oxydé ; en répétant deux ou trois fois l'expérience la sciure se trouve chargée de 12 ou 15 p. 100 d'oxyde. On ajoute un dixième de chaux éteinte pour décomposer le sulfate de fer qui pourrait se trouver dans le mélange qui peut alors servir à l'élimination de l'hydrogène sulfuré ; lorsqu'il est complétement saturé de ce gaz, on l'enlève et on le jette sur le sol dans un endroit où l'air circule facilement ; l'oxydation est très-rapide, elle se fait avec dégagement de chaleur, on l'aide en remuant la masse avec une pelle de manière à renouveler les surfaces.

Au bout de six mois il est nécessaire de faire une nouvelle addition de chaux, pour régénérer la matière qui peut faire ainsi le service pendant dix-huit mois environ. Cet épurateur ne fait qu'enlever l'acide sulfhydrique, l'acide carbonique reste dans le gaz, inconvénient assez grand quand le gaz provient de houilles pauvres, parce que dans ce cas le pouvoir éclairant est considérablement diminué ; mais il est facile d'y remédier en mettant à la suite des cuves d'oxyde de fer une cuve de chaux qui, lorsqu'elle est saturée d'acide carbonique, peut être rendue de nouveau caustique par une simple calcination.

Le tableau suivant présente les analyses d'un gaz ayant passé sur des cuves contenant chacune 15 hectolitres de matière épurante à base d'oxyde de fer; la production totale de l'usine étant de 15,000 mètres cubes par vingt-quatre heures.

AVANT LE PASSAGE DANS LA CUVE. — QUANTITÉ D'ACIDE SULFHYDRIQUE par mètre cube.	1re CUVE (VIEILLE). AGE de LA CUVE.	1re CUVE (VIEILLE). APRÈS LA SORTIE DE LA CUVE. — QUANTITÉ D'ACIDE SULFHYDRIQUE par mètre cube.	2e CUVE. AGE de LA CUVE.	2e CUVE. APRÈS LA SORTIE DE LA CUVE. — QUANTITÉ D'ACIDE SULFHYDRIQUE par mètre cube.
grammes.	heures.	grammes.	heures.	grammes.
7,34	18	6,63	12	1,54
7,17	24	7,01	13	2,01
5,29	26	4,33	12	1,33
4,50	22	6,65	14	2,07
Moyenne : 6,07		Moyenne : 5,40		Moyenne : 1,73

En résumé les procédés de MM. Mallet et Laming peuvent être considérés comme les meilleurs, et leur réunion suffit pour exécuter une bonne épuration.

GAZOMÈTRES.

Lorsque le gaz est épuré, il est dirigé dans de grands réservoirs ou gazomètres destinés à le renfermer jusqu'au moment de sa distribution et à régulariser la pression afin d'assurer un éclairage uniforme.

On distingue trois espèces de gazomètres : le gazomètre à suspension, le gazomètre télescopique et le gazomètre articulé.

Le *gazomètre à suspension* est composé de deux parties distinctes : d'une cuve cylindrique en bois, en fonte ou en maçonnerie remplie d'eau et d'une grande cloche en tôle G (*fig.* 437) fermée à la partie supérieure et dont la partie inférieure plonge dans la cuve; c'est cette cloche qui sert de récipient au gaz. En général la hauteur d'un gazomètre est égale au rayon de la base dont le diamètre, quoique variable, ne dépasse pas 40 mètres. Le réservoir où plonge la cloche se fait habituellement en maçonnerie, ceux en bois sont peu en usage vu leur peu de durée. Dans les pays où la fonte est à bon marché, comme en Angleterre et en Belgique, les réservoirs sont construits avec des plaques de fonte boulonnées et placées au-dessus du sol. Les cloches sont formées de feuilles de tôle de 2 à 3 millimètres d'épaisseur, réunies par des rivets, et recouvertes de couches de goudron qu'il est nécessaire de renouveler de temps en temps.

Le poids des gazomètres étant considérable, il est urgent de régler leurs mouvements afin d'obtenir une pression constante, le poids du gazomètre diminuant ou augmentant selon qu'il monte ou qu'il descend dans le liquide, il se produit des variations dans la pression qui doivent être équilibrées dans les deux cas. Le résultat à obtenir se trouve rempli par l'emploi de chaînes de fer roulant sur des poulies, et attachées d'un côté aux extrémités de la cloche, de l'autre à des contre-poids. Quand le gazomètre est au milieu de sa course, la partie de la chaîne qui est du côté du gazomètre étant égale à celle qui reste du côté du contre-poids, il y a compensation, mais si le gazomètre descend dans l'eau, il perd une partie de son poids qui lui est rendu par le poids calculé de chaîne qu'il a entraîné; le poids de la chaîne doit être égal au poids du volume d'eau déplacé par le gazomètre.

Le *gazomètre télescopique* est formé de deux ou plusieurs cylindres s'emboîtant les uns dans les autres (*fig.* 435). La partie inférieure de la cloche A dont les bords sont relevés en rigole, accroche, en s'élevant au-dessus de l'eau, les bords supérieurs de la cloche BB également relevés. Si le gazomètre est vide, tous les cylindres sont les uns dans les autres; quand le gaz arrive, le premier, cylindre est soulevé, le second s'agrafe autour de la rigole du premier, et ainsi de suite s'il y en a plusieurs. La rigole est toujours remplie d'eau, de manière à rendre toute fuite de gaz impossible, à la condition toutefois, que cette rigole soit plus grande que la hauteur de la colonne d'eau équivalente à la pression du gaz à l'intérieur du gazomètre. La course de la cloche est limitée par les saillies placées à l'extrémité des montants p, p, p, p, p où sont adaptées des bandes de fer sur

lesquelles roulent les poulies g, g ; le gazomètre est entouré par une maçonnerie EE. Le gazomètre télescopique est très-employé en Angleterre.

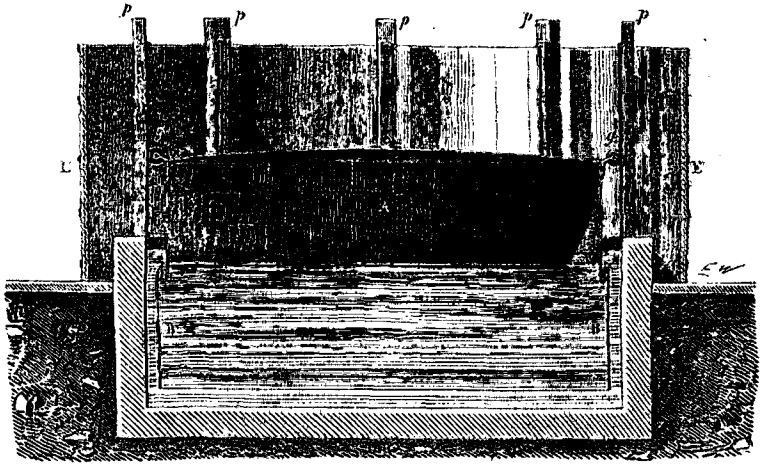


Fig. 435.

Le *gazomètre articulé*, inventé par Pauwels, se compose de deux genouillères, l'une pour l'entrée *cd* (*fig.* 436), l'autre pour la sortie *d'*. Cha-

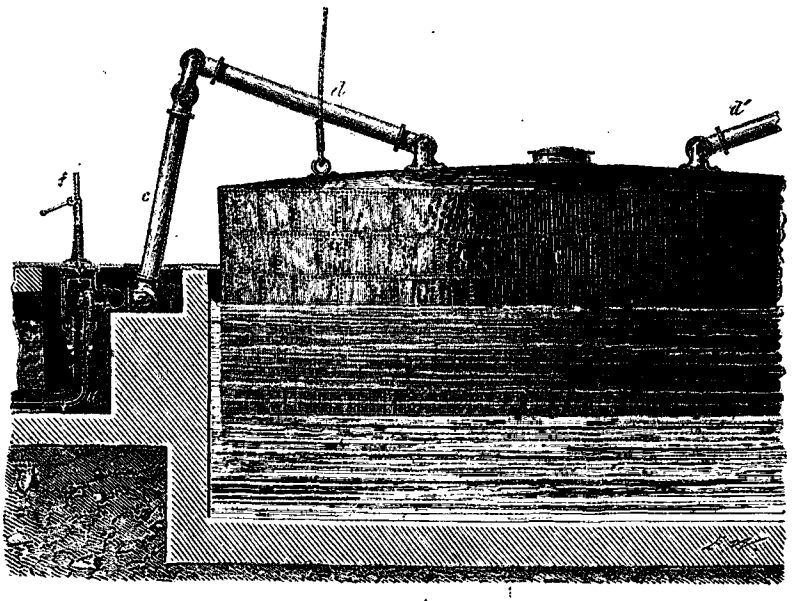


Fig. 436.

cune se compose de deux tuyaux mobiles dont le mouvement se fait à frottement doux dans une boîte à étoupes. En soulevant la soupape *b*,

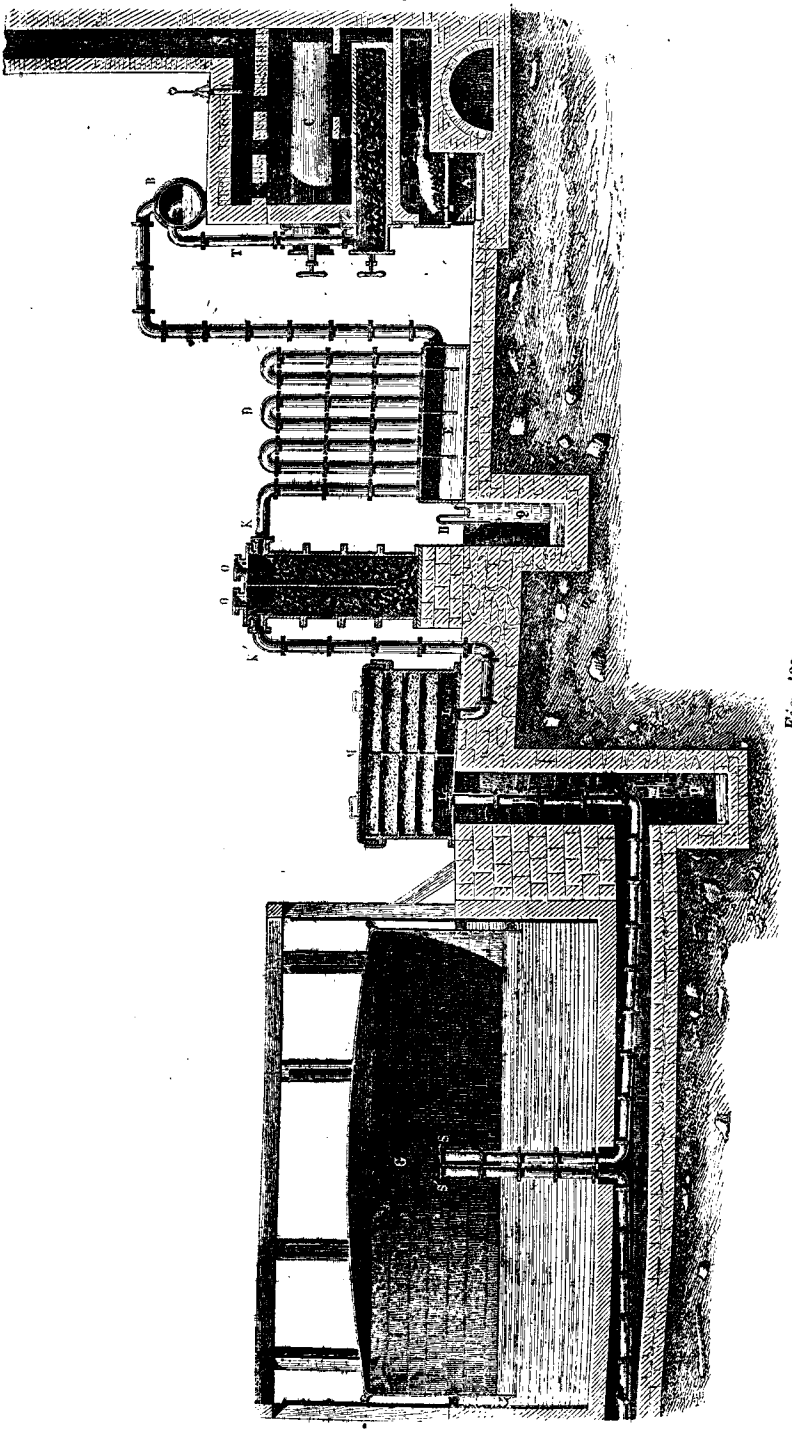


Fig. 137.

à l'aide de la crémaillère *f*, on laisse pénétrer dans la cloche C le gaz qui arrive des épurateurs par le tuyau *a*.

Voici la description succincte de l'ensemble d'un appareil de production et d'épuration du gaz d'éclairage (*fig.* 437).

A foyer; le fond du cendrier de ce foyer est un bassin qu'on maintient constamment rempli d'eau, afin que les barreaux de la grille ne s'échauffent pas par le rayonnement du combustible qui tombe dans le cendrier. Les produits de la combustion passent dans deux canaux percés dans une voûte qui recouvre le foyer et se rendent dans une cheminée N, après avoir circulé autour des cornues que contient le fourneau. Afin d'éviter autant que possible les pertes de chaleur, chaque fourneau est double, en sorte que la figure ne représente que la moitié antérieure d'un fourneau. Ce fourneau est celui qui est employé pour brûler du coke; lorsqu'on se sert du goudron comme combustible, le foyer se compose d'une aire en briques, sur laquelle on fait tomber un filet continu de goudron provenant d'un réservoir supérieur. Le goudron brûle rapidement sous l'action d'un rapide courant d'air produit par le tirage de la cheminée de l'usine.

Le gaz se dégage des cornues C C, vient se rendre par les tuyaux montants T dans le barillet B (la figure ne peut montrer qu'un seul tuyau); de là le gaz passe dans le premier appareil de condensation D, formé d'une série de tuyaux de fonte en forme d'*U* renversé, dans lesquels le gaz se refroidit par rayonnement; dans la saison froide, cette cause de refroidissement suffit; pendant l'été, on fait couler l'eau d'un puits qu'on élève dans un réservoir supérieur.

Le goudron qui se rassemble dans la caisse E s'écoule de temps en temps dans une citerne G par un trop plein H. Le gaz arrive ensuite par un tuyau K dans l'épurateur physique et en sort par le tuyau K', après avoir traversé une double colonne de coke arrosé d'eau ammoniacale. Deux trous d'homme O,O permettent de retirer de temps en temps le coke; on le lave pour lui enlever les sels ammoniacaux qu'il a condensés, et on l'emploie comme combustible.

Le gaz est ensuite purifié complétement dans l'épurateur chimique M, caisse formée de plaques de fonte boulonnées, et divisées en deux compartiments par une cloison verticale; le gaz entre en L et sort en L' pour se rendre au gazomètre G, par un tuyau incliné S, vers une citerne Q' dans laquelle se déversent par un trop-plein H' les produits qui ont échappé à la condensation.

Le gazomètre est un système à suspension entouré d'une charpente portant des rails en fer sur lesquels roulent des galets fixés à la cloche, de manière à diminuer autant que possible les frottements. Le gaz sort par le tuyau S' pour être envoyé dans les divers quartiers de la ville. Une valve, ménagée dans le tuyau S', force le gaz à passer dans un grand compteur qui, à l'aide d'engrenages, transmet aux aiguilles des cadrans le nombre de mètres cubes distribués. Un manomètre accuse

la pression, et des becs permettent d'apprécier le pouvoir éclairant. Il est facile, avec ce système, de calculer la consommation du gaz; si elle dépasse la vente, c'est l'indice que des fuites ont eu lieu dans les conduites principales; il faut alors, pour les trouver, mettre pendant le jour le gazomètre en charge sur ces conduites, en ouvrant successivement, depuis l'usine, les soupapes placées de loin en loin, on arrive bientôt à trouver l'intervalle entre deux soupapes qui correspondent à la perte de gaz que le compteur a indiquée.

Les tuyaux qui distribuent le gaz dans les différentes rues sont en fonte; depuis quelques années on emploie avec succès des tuyaux en tôle, étamés à l'intérieur et recouverts extérieurement d'une forte couche de bitume ou de goudron mêlé de sable. Ils sont réunis par des vis et des écrous en alliage fusible coulés sur les tuyaux eux-mêmes : ces tuyaux sont moins dispendieux, plus durables et moins sujets aux fuites que les tuyaux de fonte.

Lorsqu'on établit une usine, il vaut toujours mieux placer les conduites principales assez grandes, afin de ne pas être obligé d'en poser de nouvelles si la consommation augmente; du reste, il faut une pression moindre pour l'écoulement du gaz dans les conduites larges. Les dimensions suivantes sont généralement adoptées pour les tuyaux ayant un parcours de 2,000 mètres de l'usine aux lieux de consommation, le gaz étant soumis à une pression de $0^{m},08$ d'eau.

DIAMÈTRE DES TUBES.	MÈTRES CUBES.	NOMBRE DES BECS.
$0^{m},17$	200,0	1,500
0,20	330,0	2,475
0,30	640,0	4,800
0,40	1093,2	8,200
0,50	1813,3	13,600
0,60	2533,3	19,000
0,65	3333,3	25,000

Sous une pression de 10 millimètres d'eau, le volume de gaz qui passe dans les tuyaux est proportionnel au carré de diamètre de ces tuyaux et en raison inverse de la racine carrée de leur longueur. L'expérience a démontré qu'un tube de 60 mètres de longueur qui transmet 76 mètres cubes de gaz, doit avoir $0,^{m}0253$ de diamètre; en calculant, on trouve les relations suivantes relatives aux volumes de gaz transmis, à la longueur et aux diamètres des tubes.

MÈTRES CUBES.	LONGUEUR EN MÈTRES.	DIAMÈTRE EN CENTIMÈTRES.	MÈTRES CUBES.	LONGUEUR EN MÈTRES.	DIAMÈTRE EN CENTIMÈTRES.
76	60	2,53	608	608	12,07
152	180	3,50	608	1,216	15,51
213	304	5,71	608	1,824	17,71
304	304	7,75	1,824	304	18,46
456	304	8,46	1,824	608	22,98
608	304	10,59	2,452	304	21,19

Dans la pratique, il faut se rappeler que les déperditions sont d'autant moins sensibles que le frottement est plus faible dans les tubes très-larges et tenir compte des causes accidentelles, telles que la condensation de l'eau et des matières goudronneuses, la diminution de poids du gaz lorsque la température s'élève.

Dans l'intérieur de chaque maison, le gaz est distribué par des tuyaux en plomb de petit diamètre, ou mieux encore par des tuyaux en fer creux.

ESSAIS DU GAZ.

La valeur du gaz reposant sur l'intensité de son pouvoir éclairant, il est intéressant de pouvoir la déterminer promptement. L'analyse chimique peut conduire à des résultats assez certains.

M. Frankland a indiqué le mode d'analyse suivant, qui ne consiste pas à apprécier le volume d'oxygène nécessaire à la combustion du mélange gazeux, comme l'indiquait le chimiste anglais Henry, mais à doser le carbone contenu dans les hydrocarbures. On fait détoner dans l'eudiomètre un volume déterminé de gaz avec un excès d'oxygène, et on note la quantité d'acide carbonique produit; d'un autre côté, on prend un volume pareil de gaz : on absorbe le bicarbure d'hydrogène et les autres hydrocarbures, l'hydrogène protocarboné excepté, par de l'acide sulfurique anhydre; le gaz ainsi purifié est brûlé de nouveau dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène. La première opération indique la quantité totale de carbone que renferme le gaz; la seconde donne celle contenue dans les hydrocarbures, et la troisième enfin celle du gaz non éclairant; il est facile alors de connaître la richesse du gaz. Ce procédé est peu usité parce qu'il n'offre pas assez de simplicité dans la pratique industrielle.

La propriété que possède le brôme de condenser seulement les hydrocarbures éclairants en laissant les autres produits gazeux, a été appliquée pour analyser le gaz : ce mode d'analyse est défectueux; en effet, il ne produit une diminution réelle de volume que par la condensation du gaz oléfiant, les autres corps n'étant qu'à l'état de vapeurs; une autre cause d'erreur provient de la tension de vapeur du gaz oléfiant bromé $C^4H^4Br^2$ que les gaz non éclairants retiennent fortement.

L'expérience se fait dans un tube de verre divisé en 100 parties, long de 60 à 80 centimètres d'un centimètre et demi de diamètre, fermé à la partie supérieure et recourbé en U à l'autre extrémité. Après avoir mesuré 100 volumes de gaz, qu'il faut avoir soin de ramener à une température constante en plongeant le tube dans un manchon rempli d'eau froide, on introduit un morceau de potasse caustique; la diminution de volume produite par l'absorption de l'acide carbonique est notée, puis on introduit quelques gouttes de brôme en agitant le tube qui est porté dans de l'eau froide; la condensation étant effectuée au bout d'une demi-heure, il est facile de constater, par la différence de volume, la quantité d'hydrogène bicarboné contenue dans le gaz.

Le procédé le plus simple pour apprécier l'intensité d'un pouvoir éclairant, consiste dans l'emploi du photomètre; à l'aide de cet appareil on peut faire en quelques heures un grand nombre d'essais dont les erreurs ne s'élèvent jamais au-dessus de 2 p. 100.

Le photomètre de M. Foucault est très-sensible. Cet instrument se compose d'une longue table sur laquelle sont deux échelles graduées, qui forment un angle droit dont le sommet aboutit à un écran formant la tête de la table. Cet écran, percé d'un trou de 6 à 8 centimètres de diamètre, reçoit un verre opacifié avec une couche de cire blanche; ce verre est enchâssé dans un tube cylindrique dont les parois internes sont noircies; une feuille métallique très-mince, rendue mobile à l'aide d'une vis sans fin, divise le tube dans toute sa longueur et le disque de verre en deux parties égales.

Lorsqu'une lumière est placée à une distance convenable sur l'un des points de l'échelle graduée ou foyer lumineux, le compartiment de la boîte correspondant au côté où est située la lumière se trouve complétement éclairé pour l'observateur caché derrière l'écran, tandis que l'autre compartiment présente une bande noire qui subdivise la seconde moitié du disque en deux parties. Si, sur l'autre échelle, on dispose une seconde lumière à la même distance que la première, celle-ci éclairant la partie qui lui correspond atténuera ou même effacera complétement l'ombre selon l'intensité lumineuse de ses rayons; mais il restera toujours sur le disque deux bandes ou deux ombres transparentes.

Ces ombres sont donc placées en ordre inverse de celui de leurs lumières; celle de gauche est produite par la lumière de droite, tandis que la lumière de gauche donne l'ombre de droite.

L'usage de cet appareil est très-simple; l'ombre étant proportionnelle à l'intensité de la lumière, lorsqu'on veut comparer l'intensité de deux lumières, telles que celle produite par une lampe qui servira de type et celle d'une bougie dont on cherchera l'intensité, on éloigne la lampe jusqu'à ce que l'ombre qu'elle forme soit égale à celle de la bougie, c'est-à-dire jusqu'à ce que la teinte des deux bandes du disque soit uniforme, en tenant compte cependant de l'ombre qui varie avec la source de lumière.

L'intensité de la lumière diminuant en raison du carré de la distance, il est facile de calculer cette décroissance en établissant la proportion suivante : *Le carré de la distance du sommet de l'angle à la bougie est à l'unité comme le carré de la distance de la lampe à ce même sommet est au rapport qui existe entre l'intensité des deux lumières.*

Exemple : la bougie est placée à 2 mètres, pour égaliser les deux ombres, il faut éloigner la lampe de 6 mètres.

$$2 \times 2 = 4$$
$$6 \times 6 = 36$$
$$4 : 1 :: 36 : x$$
$$x = 9.$$

La lumière de la lampe a une intensité égalant celle que fournissent 9 bougies. Pour faire les essais avec le gaz on prend comme type de lumière une lampe Carcel que l'on règle de manière à obtenir une dépense d'huile de 42 grammes par heure. Les deux lumières sont placées à une distance déterminée, où elles restent immobiles : il suffit pour rendre les deux ombres égales d'augmenter ou de diminuer l'écoulement du gaz qui est mesuré au compteur avant d'arriver au bec.

Le pouvoir éclairant du gaz dépend beaucoup moins de la qualité de la houille que de la forme et de la dimension des becs dans lesquels on le brûle. Entre deux houilles : l'une de qualité médiocre, l'autre de bonne qualité commerciale, il y a à peine 15 p. 100 de différence dans le pouvoir éclairant du gaz produit ; tandis que la forme des becs a une influence pour ainsi dire illimitée sur le degré de clarté du gaz. Voici du reste comment s'exprime à cet égard la Commission chargée d'examiner la question relative à l'éclairage de Paris :

« La Commission a constaté à plusieurs reprises que la forme des becs exerce la plus grande influence sur le pouvoir éclairant, ce qui d'ailleurs avait été annoncé par Arago, Fresnel et Mary. Ainsi le pouvoir éclairant d'un bec Fresnel de la première série, consommant 100 litres à l'heure, ayant une fente de $0^{mm},26$ de largeur et alimenté avec du gaz de Commentry, a été trouvé égal à 0,65, tandis que celui d'un bec dont la fente était de $0^{mm},50$ s'est élevé pour la même quantité de gaz à 1,22. Dans la deuxième série les largeurs étaient de $0^{mm},28$ à $0^{mm},60$, l'éclat s'est élevé de 0,95 à 1,68. Dans la troisième série on a trouvé 1,49 et 2,80 pour des largeurs de fente respectivement égales à $0^{mm},29$ et $0^{mm},70$. »

« Un élargissement de quelques centièmes de millimètres suffit pour produire une différence très-notable dans le pouvoir éclairant. Une expérience faite avec un instrument imaginé par M. Regnault, montre qu'en passant de $0^{mm},4$ à $0^{mm},5$ de largeur de fente le gaz de Commentry s'est élevé de $0^{mm},82$ à 1,20, et qu'il a augmenté jusqu'à une largeur de $0^{mm},8$ pour décroître au delà. D'imperceptibles inégalités dans des largeurs qu'on croyait être ou qu'on s'était attaché à rendre identiques ont conduit à des chiffres fort divers. Il s'ensuit que les becs de la forme

prescrite ne sont pas les plus convenables pour servir à la détermination du pouvoir éclairant. »

La Compagnie parisienne de l'éclairage au gaz a publié des observations analogues dont voici l'indication :

« Les expériences de M. Regnault ont été faites avec un appareil qui permet de démontrer en quelques instants, et avec évidence, la fausseté des principes sur lesquels on a basé la désignation des becs du cahier des charges de l'éclairage public ; il suffit de comparer l'intensité de lumière de deux becs alimentés simultanément avec le même gaz : l'un de ces becs est un bec de ville ordinaire, première série, que l'on ne change pas ; l'autre bec est variable, la fente a la même largeur que le bec de ville, mais on change successivement cette largeur depuis $0^{mm},1$ jusqu'à 1 millimètre. Par un simple jeu de robinet, on s'arrange de manière que dans chaque expérience, chacun des becs dépense exactement 100 litres à l'heure et on compare leurs intensités de lumière. L'intensité étant 1 pour le bec qui a une largeur de $0^{mm},10$, est 4 pour la fente de $0^{mm},80$. Ainsi le pouvoir éclairant du même gaz change de 1 à 4 quand la largeur de la fente varie de $0^{mm},10$ à $0^{mm},80$. »

« On peut déduire de ces expériences une autre conséquence qu'il est d'ailleurs facile de vérifier par des observations manométriques : La pression du gaz à l'orifice de sortie, pour la même dépense, est d'autant moindre que la largeur de l'orifice est plus considérable. Le pouvoir éclairant du gaz, pour une même consommation, ne va donc pas en augmentant, mais bien en diminuant à mesure que la pression augmente quand, laissant la longueur de l'orifice constante, on change sa largeur. C'est une erreur que l'on commet journellement en augmentant pour un même bec la hauteur de la flamme ; on obtient, entre certaines limites, une plus grande quantité de lumière, mais c'est une lumière beaucoup plus chère, car son pouvoir éclairant peut avoir considérablement baissé. »

COMBUSTION DU GAZ.

Dans l'intérieur des maisons, on emploie ordinairement, pour la combustion du gaz, des becs circulaires à double courant d'air appelés *becs d'Argand* (*fig.* 438). L'extrémité d'un petit cylindre bifurqué *a*, amène le gaz dans un double cylindre creux *bb*, surmonté d'une couronne métallique *cc*, percée de trous circulaires de 1/3 de millimètre de largeur et dont le nombre varie de 12 à 25 ; c'est par ces trous que le gaz se divise et s'écoule d'une manière régulière ; les becs munis de moins de 20 jets ne donnent pas une lumière proportionnelle à la dépense de gaz ; l'air destiné à le brûler passe à la fois à l'extérieur et à l'intérieur de la couronne métallique, ce qui le met ainsi en contact par un très-grand nombre de points ; chaque bec porte une galerie sur laquelle se trouve une cheminée en verre (*fig.* 439) de 6 centimètres de diamètre sur 18 de hauteur, afin de soustraire la flamme à l'action des

courants d'air. Ordinairement cette cheminée est recouverte d'une cloche nommée *fumivore* dont le but est d'arrêter le courant ascensionnel de vapeur d'eau chargée de charbon très-divisé qui salit les plafonds.

M. Maccaud a perfectionné d'une manière assez ingénieuse la construction des becs : il les entoure d'une toile métallique très-fine (*fig.* 440) destinée à ralentir le courant d'air afin de remédier à l'instabilité de la flamme et d'en augmenter l'éclat. L'air étant forcé de pénétrer par les mailles de cette enveloppe, qui s'est réchauffée, se trouve ralenti dans son mouvement par le frottement qu'il éprouve dans chacun des passages si petits et si nombreux qu'elle présente : la flamme devient parfaitement tranquille; puis l'air réchauffé par son contact avec les fils métalliques, n'enlève plus une si grande quantité de calorique à la flamme,

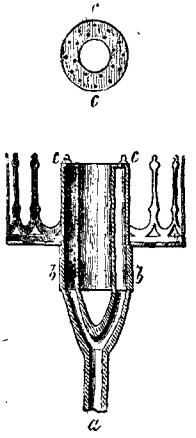


Fig. 438.

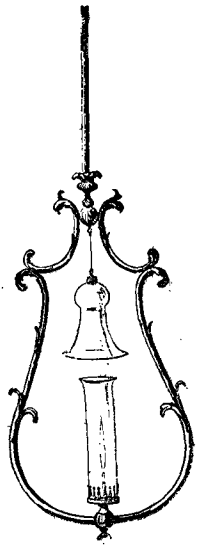


Fig. 439.

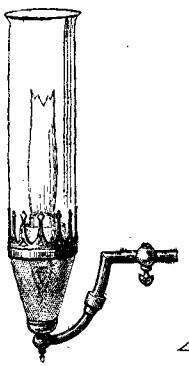


Fig. 440.

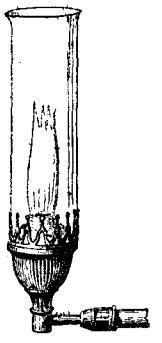


Fig. 441.

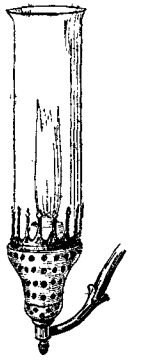


Fig. 442.

d'où il résulte que les particules de charbon atteignent une température très-élevée et acquièrent ainsi plus d'éclat. La toile métallique peut être remplacée par une feuille de cuivre jaune, fendue longitudinalement et parallèlement dans tout son pourtour (*fig.* 441) : l'effet est identique, avec l'avantage que la poussière s'y accumule moins. Depuis quelques années la porcelaine a été substituée au cuivre (*fig.* 442); cette matière offre de grands avantages sur ce métal; elle est peu conductrice de la chaleur, plus dure, inaltérable à l'air, plus résistante au

nettoyage, exige moins d'entretien et fournit une flamme plus régulière, parce que la dimension des trous reste toujours la même.

Voici les résultats fournis par l'expérience sur les becs à double courant.

NOMBRE DES TROUS.	INTENSITÉ ABSOLUE.	INTENSITÉ RELATIVE.	DÉPENSE.
8	360	98	367
10	360	118	318
15	391	132	296
20	409	141	289
25	382	139	275

Les proportions suivies dans la construction des becs à 20 jets sont les suivantes : diamètre de la circonférence décrite par les trous, 2 centimètres ; grandeur des trous, 0,6 millimètres ; distance d'un trou à l'autre, 3 millimètres; diamètre inférieur du courant d'air, 1 centimètre, de manière que le courant d'air forme une cône renversé ; diamètre de la cheminée de verre, 4 centimètres; hauteur, 16 à 20 centimètres; hauteur à donner à la flamme, 10 à 12 centimètres.

Des essais sur les variations du pouvoir éclairant d'un bec faits en variant la quantité d'air qui y arrive montrent que sur une flamme de 1 centimètre de hauteur, l'intensité lumineuse s'élève au double en réservant le courant d'air jusqu'à ce qu'il ne soit plus que de 12 millimètres carrés. L'excès d'air exerce un effet des plus nuisibles; aussi faut-il s'attacher à ne pas élever la colonne d'air au-dessus de 9 à 10 millimètres. La flamme placée dans cette dernière condition, est toujours blanche et n'est pas exposée à fumer.

Les becs qui servent à l'éclairage des rues sont composés d'un tube épais terminé par un sphéroïde, dans lequel est pratiqué, avec un trait de scie, une fente de 1/6 de millimètre de largeur, qui descend jusqu'à l'intersection extérieure du sphéroïde avec le tuyau cylindrique qui forme le corps du bec (*fig.* 443). Le gaz s'échappe de cette ouverture en produisant une flamme plate, à surface développée qui imite la forme d'une aile de chauve-souris ou celle d'un éventail; ce qui a fait donner à ces becs le nom de becs *chauve-souris* ou *becs éventails*.

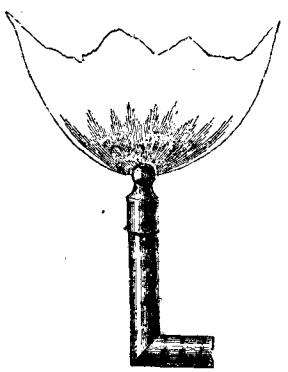


Fig. 443.

MM. Parisot, Dubail, Marini, ont encore perfectionné les becs de gaz en prenant des dispositions particulières pour réchauffer l'air, limiter son volume et régulariser son accès vers la flamme, afin d'augmenter l'intensité de la lumière.

On s'occupe maintenant d'introduire le chauffage par le gaz; le prix de 30 centimes le mètre cube auquel le gaz est livré à Paris, rend la chose possible. La puissance calorifique d'un mètre cube de gaz étant 13,000 calories, le prix de 1,000 calories de chaleur est, par conséquent, de 3 centimes, tandis que celui de 1,000 calories obtenues par la combustion du charbon de bois est, à Paris, de 0f,0266. La différence est très-faible, et se trouve certainement plus que compensée par les pertes de chaleur qui ont lieu pendant l'allumage du charbon et lors de l'extinction du foyer; pertes qui n'existent pas quand on emploie le gaz comme combustible, parce que l'allumage et l'extinction ont lieu instantanément. Le chauffage au gaz a été appliqué à un grand nombre d'usages : à la cuisson des aliments, au chauffage des fers à souder, des calorifères et dans les laboratoires de chimie où il rend de grands services. Les frais d'installation et les craintes d'explosions s'opposent pour le moment à la généralisation de son emploi; mais les avantages qu'il présente le feront adopter dans l'économie domestique et dans un grand nombre d'industries.

La figure 444 représente un appareil construit par MM. Thauvin et Georgi. Il se compose de trois cylindres concentriques *mm*, *nn*, *pp* fermés par une toile métallique *tt* qui est recouverte par une plaque de fonte à jour, portant des saillies destinées à supporter les vases à chauffer. Dans l'axe du cylindre central arrive un tuyau à gaz *a*, percé d'un orifice, et muni d'un robinet; dans les deux intervalles annulaires des trois cylindres se trouvent deux tubes circulaires, percés de trous et communiquant avec la conduite de gaz par les tuyaux *b* et *c* munis de robinets. Chacun de ces tuyaux est indépendant des autres, et on peut, en ouvrant un, deux, trois robinets, produire une combustion qui varie, par des combinaisons convenables, d'une manière presque continue, du simple au décuple.

Les appareils à toile métallique sont d'une grande simplicité; mais la toile est sujette à s'encrasser et nécessite d'être remplacée fréquemment.

Voici une autre disposition qui n'a pas cet inconvénient. L'appareil (*fig.* 445) se compose d'un tuyau circulaire horizontal TAB, portant un

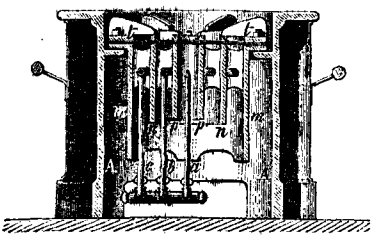


Fig. 444.

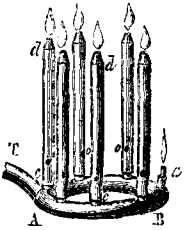


Fig. 445.

certain nombre de tubes verticaux *a*, par lesquels le gaz s'échappe;

ces tubes sont entourés d'un autre *cd*, d'un diamètre beaucoup plus grand, légèrement conique à la partie supérieure, et percé, à la hauteur de dégagement du gaz, de deux trous circulaires *o*,*o* pour l'introduction de l'air. Le mélange des deux gaz se fait ainsi dans le tube extérieur, et vient brûler à l'orifice supérieur. Par cette disposition, on n'a pas à craindre l'encrassement des toiles métalliques ; mais le rapport des sections d'entrée du gaz et de l'air doit être déterminé avec le plus grand soin dans la construction, sans quoi la combustion s'effectue mal. (PÉCLET.)

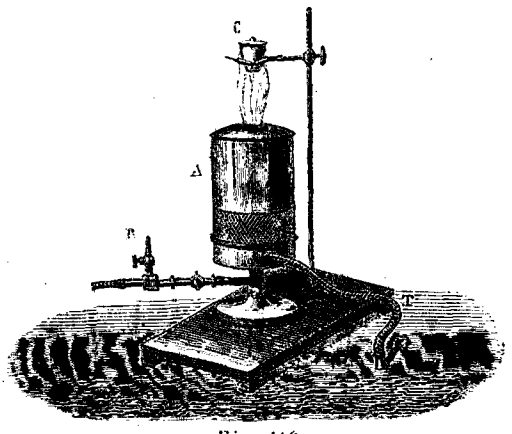


Fig. 446.

Lorsqu'il faut obtenir une température excessivement élevée, il est indispensable que le gaz soit parfaitement mélangé avec la quantité d'air atmosphérique nécessaire pour sa combustion complète. La lampe de Normandy remplit cette condition ; elle est formée d'un cylindre enveloppé d'une toile métallique (*fig.* 446) communiquant par la partie inférieure avec l'air atmosphérique. Ce cylindre est fermé à sa partie supérieure par un diaphragme en toile métallique, recouvert par un couvercle A ayant la forme d'un cône aplati et percé au centre. Le tube T, qui amène l'air d'un gazomètre, traverse le diaphragme et vient s'ouvrir au niveau de l'ouverture du couvercle, où il se termine en bec de chalumeau ; le gaz est amené par un bec semblable au bec R.

La dilatation que produit la chaleur dégagée par la combustion du gaz d'éclairage dans un volume d'air limité vient d'être employée directement, par M. Lenoir, comme force motrice capable de remplacer la vapeur dans les machines actuelles. La disposition du cylindre est semblable à celle des cylindres à vapeur ordinaires ; un tiroir y opère également la distribution du fluide moteur qui, dans ce cas, est de l'air renfermant 5 pour 100 de gaz d'éclairage ; ce mélange est enflammé dans le cylindre par une étincelle électrique donnée par un appareil de Ruhmkorff, marchant à l'aide de deux éléments de Bunsen ; les produits de la combustion sont rejetés dans un tube latéral. Le cylindre est renfermé dans un manchon en fonte dans lequel circule un courant d'eau froide qui maintient une température constante.

Le gaz, avant d'arriver dans les appareils de combustion, passe à travers un *compteur* qui en indique la quantité consommée. Le compteur Grafton est celui qui est le plus en usage ; il est composé d'une roue à

augets en fer-blanc, dont l'axe est horizontal, et plonge dans une enveloppe cylindrique remplie d'eau. Le gaz est amené par un tube, au-dessous de l'axe, dans un auget qui monte, sort de l'eau, et laisse le gaz passer dans la partie supérieure de l'appareil pour se rendre aux becs ; pendant ce temps un second auget est rempli de la même manière, il en résulte pour la roue un mouvement de rotation qui est transmis au moyen de rouages à des aiguilles placées sur des cadrans à la partie extérieure du compteur ; la capacité des augets étant connue, le volume du gaz consommé est déterminé par le nombre des rotations de la roue à augets.

M. Lefebvre a imaginé un autre compteur qui n'indique pas le volume du gaz dépensé, mais la durée de l'éclairage ; il consiste en un mouvement d'horlogerie qui marche ou s'arrête suivant que le robinet est ouvert ou fermé. Pour profiter de l'exactitude de ce moyen, il faut régler les becs à la hauteur ordinaire de la flamme. Il est facile ainsi d'apprécier ce que l'on doit payer : c'est-à-dire une lumière uniforme pendant un temps donné, quel que soit le volume de gaz employé pour la produire. La difficulté d'éviter un dérangement dans le mouvement d'horlogerie, et l'obligation d'en employer plusieurs pour varier le nombre des becs sont les inconvénients inhérents à ce système.

La lumière est souvent très-irrégulière à cause des variations de pression qui arrivent surtout aux heures de l'ouverture ou de la fermeture des becs : on remédie à cet inconvénient par l'emploi des régulateurs ; celui de Pauwels est le plus simple. Dans cet appareil l'action régulatrice est produite par un obturateur suspendu à une cloche renfermée dans un tube conique fixe. Quand la pression du gaz fait monter cette cloche, l'obturateur engagé plus avant dans le tube conique fixe et diminue peu à peu l'écoulement du gaz, qu'il peut même empêcher complétement; lorsqu'il descend jusqu'à la partie inférieure de la cloche, le gaz pénètre par le tuyau d'arrivée, trouve un large passage autour de la partie évasée du tube conique, se répand alors très-facilement dans la cloche, et se rend par le tube de sortie aux tuyaux de distribution. La cloche équilibrée à sa partie inférieure par une colonne creuse, peut être chargée au moyen de contre-poids que l'on introduit par une ouverture ménagée à la partie supérieure de l'appareil : le tout est renfermé dans une caisse en tôle, munie d'un tube de dégagement dont l'extrémité, qui s'ouvre extérieurement, est garnie de petits disques en toile métallique, de manière que si un abaissement extraordinaire de l'eau du réservoir ou toute autre cause amenait une fuite, le gaz se répandrait au dehors.

Ce régulateur, appliqué dans des théâtres et des établissements publics, a donné des résultats très-satisfaisants.

ALTÉRATION DU GAZ.

L'altération que peut éprouver le gaz provient de l'abaissement de température qui condense les vapeurs d'hydrocarbures de vapeurs, tels que la benzine, le toluène, le cumène, etc. En passant des appareils de production dans le gazomètre où il séjourne, le gaz, dont la température était plus élevée, tend à s'abaisser au niveau de celle de l'air ambiant, et comme à chaque degré de chaleur correspond une tension de vapeur différente, il se déposera d'autant plus d'hydrocarbures que la température s'abaissera davantage : ainsi, le gaz peut être complétement privé de son pouvoir éclairant en lui faisant traverser un tube entouré de glace. A cette cause d'altération du gaz, il faut ajouter l'action mécanique produite par le frottement contre les parois du gazomètre et des tuyaux de distribution : ce qui fait que le gaz est soumis à une déperdition continue de pouvoir éclairant depuis le gazomètre jusqu'au bec où s'effectue sa combustion.

Une seconde cause d'altération, dépendante de la fabrication, résulte de l'emploi exagéré de l'eau ammoniacale dans les colonnes à coke ; enfin, lorsque dans une mise en charge on n'a pas eu le soin de balayer l'air que contient la cornue, ou bien encore si l'on néglige d'éliminer l'acide carbonique, en faisant passer le gaz dans une cuve à chaux, le gaz est privé d'une partie de son pouvoir éclairant. La perte s'élève à 11 p. 100 par la présence de 1 p. 100 de cet acide dans le gaz.

CONSOMMATION DU GAZ.

La ville de Paris possède aujourd'hui huit usines qui ont été fondées successivement depuis 1818.

Avant l'annexion des communes suburbaines, il y avait à Paris 520 mille mètres de conduits de gaz. Il en existe aujourd'hui 688,000 mètres, et le réseau qui reste encore à canaliser sera de 232,000 mètres. Il y aura donc dans quelques années une canalisation de près d'un million de mètres.

La quantité de gaz consommée dans Paris en 1846 a été estimée à 25 millions de mètres cubes qui ont été produits par environ 100,000 tonnes de houille.

En 1855, la consommation du gaz s'est élevée à 37,767,500 mètres cubes; et enfin, en 1858, à 57,919,800 mètres cubes pour lesquels il a fallu 240,000 tonnes de houille.

Le nombre des becs qui servent à Paris à l'éclairage public et particulier était en 1855 de 227,209, et en 1858 de 307,178.

En 1858, le volume du gaz débité pendant le jour, c'est-à-dire avant l'allumage, a été de 4,234,748 mètres cubes. En admettant que ce volume de gaz a été employé au chauffage et que la quantité dépensée dans ce but pendant la nuit soit la moitié de celle qui est brûlée pendant

le jour, il en résulte que le total du gaz employé au chauffage en 1858 serait de 6,352,122 mètres cubes, et que l'éclairage n'aurait consommé que 51,567,678 mètres cubes.

Le prix du mètre cube de gaz vendu au compteur, qui était de 43 centimes en 1852, est descendu aujourd'hui à 30 centimes pour l'éclairage particulier, et à 15 centimes pour l'éclairage public.

PRODUITS SECONDAIRES DE LA FABRICATION DU GAZ.

Les 240,000 tonnes de houille ont dû fournir 156,000 tonnes de coke. Un tiers environ de cette quantité a été consommée pour la distillation de la houille; 100,000 tonnes ont été livrées au commerce et appliquées aux usages domestiques.

On peut évaluer à 240,000 kilogrammes la production des sels ammoniacaux résultant des eaux de condensation des fabriques de gaz.

On avait espéré pouvoir appliquer le goudron provenant des usines de gaz aux mêmes usages que l'asphalte et le bitume, mais on n'a pu empêcher jusqu'à présent le goudron de se ramollir à une température peu élevée; aussi l'emploie-t-on presque exclusivement au chauffage des cornues ou à la fabrication des agglomérés; on en vernit les gazomètres; il sert à imperméabiliser des cartons communs pour faire des couvertures économiques.

Le goudron, soumis à une distillation ménagée, donne entre 50 et 70° environ 7 p. 100 de son poids d'eau contenant de l'ammoniaque et des produits ayant une odeur alliacée; entre 86 et 186° on obtient 6 p. 100 de différents carbures d'hydrogène d'une faible densité qu'on appelle *huiles légères de goudron* et qui sont employés pour l'éclairage après avoir été épurés par un lavage à l'acide sulfurique et une distillation à la vapeur; enfin entre 187 et 280°, on recueille environ 20 p. 100 de carbures plus lourds qui peuvent être destinés à divers usages, tels que la fabrication de la *glu marine* et celle d'un vernis qui est fait avec le mélange de ces carbures, de brai gras, de goudron et des ocres donnant une peinture propre à conserver les bois, les pièces de fonte, les objets en tôle, etc. La glu marine est obtenue en laissant du caoutchouc en contact pendant trois ou quatre jours avec cette espèce d'huile lourde qui en dissout 3 ou 4 centièmes, puis en ajoutant à chaud dans ce liquide trois fois son poids de résine; ce mélange se prend en une masse solide par le refroidissement; pour l'employer, il faut le faire fondre à la température de 120°; à cet état, la glu marine peut servir au calfatage des navires. Le résidu de la distillation se nomme *goudron épais* ou *brai gras;* mélangé avec quatre fois son poids de craie, il constitue un excellent mastic. En Angleterre, on retire maintenant du goudron de houille, par un procédé qui n'a pas été publié, une substance ambrée, transparente, ressemblant tout à fait aux beaux échantillons de colophane et qui paraît susceptible de recevoir les mêmes applications. Le gou-

dron (désigné sous le nom anglais de *coaltar*), mélangé avec du plâtre, a été proposé par MM. Demeaux et Corne comme un agent désinfectant.

Le mélange doit être fait dans la proportion suivante :

Plâtre.....	100 kilogr.
Coaltar.....	1 à 3 —

Les huiles de houille peuvent, étant soumises, soit à une purification, soit à l'action des réactifs, donner de nouveaux produits, tels que la *benzine*, la *nitrobenzine*, l'*acide picrique*, l'*aniline*, etc., qui reçoivent journellement des applications industrielles. Nous ne faisons que signaler ces corps, leur étude étant faite d'une manière complète dans la *Chimie organique*.

Dans la plupart des usines, on tire parti des menus fragments de coke en les agglomérant par la pression dans des moules sous forme de *briquettes*, après les avoir mélangés avec 10 ou 15 centièmes d'un mortier composé d'argile plastique délayée dans l'eau. Les scories des foyers ne sont pas perdues ; ce silicate polybasique ou *mâchefer*, pulvérisé et mélangé à de l'argile, constitue, après la cuisson, une matière dense et très-sonore qu'on emploie au carrelage des ateliers de distillation.

EMPLOI DE L'HYDROGÈNE POUR L'ÉCLAIRAGE.

On produit économiquement l'hydrogène destiné à l'éclairage, en décomposant la vapeur d'eau par le charbon incandescent. On obtient ainsi de l'hydrogène mélangé de quelques centièmes d'oxyde de carbone et d'acide carbonique ; ce dernier gaz est facilement absorbé par de la chaux hydratée qu'on place dans un épurateur ordinaire.

Pour augmenter le pouvoir éclairant de l'hydrogène, MM. Selligue et Jobard faisaient passer le gaz dans des cylindres chauffés au rouge contenant des chaînes de fer sur lesquelles un filet d'huile de schiste arrivait d'une manière continue. Le gaz provenant de la décomposition de l'huile de schiste se mêlait ainsi avec l'hydrogène et donnait une flamme éclairante et non fuligineuse.

M. Gillard a imaginé de placer dans la flamme de l'hydrogène une *mèche* cylindrique formée de fils de platine très-fins qui deviennent incandescents et donnent une lumière très-blanche, dont l'intensité ne varie jamais.

Ce mode d'éclairage a été employé dans les ateliers de dorure et d'argenture de M. Christofle. Nous donnons ici une description succincte des appareils employés dans cette usine.

On se sert de cornues en fonte disposées dans un même four comme dans la fabrication du gaz de houille. Chacune de ces cornues est chargée de 25 kilogrammes de charbon de bois et doit être maintenue à une

température un peu plus élevée que le rouge cerise-clair. On fait arriver de la vapeur d'eau dans l'intérieur des cornues, par des tuyaux munis d'orifices très-étroits ; cette vapeur est fournie par un générateur chauffé par la chaleur perdue des fourneaux.

L'injection de la vapeur d'eau à une température peu élevée avait pour résultat de refroidir la masse du charbon, et il fallait brûler beaucoup de combustible pour maintenir les cornues au rouge ; M. Bouilhet a remédié à cet inconvénient en faisant arriver dans les cornues de la vapeur surchauffée.

Au bout de dix heures, on introduit dans chaque cornue une nouvelle charge de 25 kilogrammes de charbon; pendant ce temps, chaque cornue a fourni environ 100 mètres cubes de gaz épuré.

L'emploi de la vapeur surchauffée permet de réaliser une grande économie de combustible ; en effet, un four à deux cornues produit 480 mètres cubes de gaz en vingt-quatre heures et consomme, avec l'ancien système, 350 kilogrammes de coke pour le chauffage; par l'emploi de la vapeur surchauffée, le même four ne brûle en vingt-quatre heures que 220 à 230 kilogrammes de coke.

L'épuration du gaz peut se faire au moyen de la chaux hydratée; toutefois il est préférable d'employer du carbonate de soude qu'on transforme ainsi en bicarbonate, dont la valeur commerciale diminue les frais d'épuration.

Le gaz est brûlé dans des becs qui portent 12, 16 ou 20 orifices de 1/8 de millimètre de diamètre. Un bec à 20 orifices consomme 227 litres de gaz par heure, sous la pression d'une colonne d'eau de 0,^{m}084, et produit une lumière qui est à celle d'une lampe Carcel comme 13 est à 10.

Le gaz extrait de l'eau est sans odeur ; il ne noircit pas les peintures à la céruse ou les objets d'argent, comme le gaz de houille. De plus, le gaz de l'eau brûle sans donner de fumée, en produisant seulement de la vapeur d'eau et une petite quantité d'acide carbonique provenant de l'oxyde de carbone qu'il contient.

Cependant, son emploi peut exposer à de graves dangers; en effet, on aurait à redouter, en cas de fuites, son action délétère due à l'oxyde de carbone.

On pensait arriver à diminuer sensiblement la production de l'oxyde de carbone, en soustrayant, pendant l'opération, l'acide carbonique au pouvoir réductif d'une longue colonne de charbon. Les tentatives faites dans ce but n'ont pas conduit à un pareil résultat. Les quantités relatives d'oxyde de carbone et d'acide carbonique n'en sont pas moins susceptibles de beaucoup varier. L'abondante formation du premier de ces corps paraît tenir plutôt à la haute température du charbon qu'à sa masse.

Désirant éclairer un sujet aussi important, M. Langlois a fait un certain nombre d'expériences dont voici les principales : Dans un tube de porcelaine AB (*fig.* 447), traversant un fourneau à réverbère H, du char-

bon calciné a été introduit, puis le tube, en communication avec la petite cornue de verre C contenant de l'eau distillée, a été porté au rouge, en-

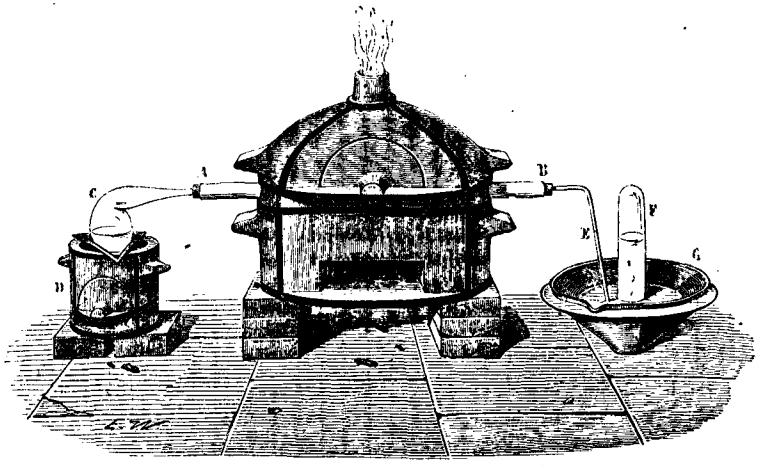


Fig. 447.

suite l'eau a été mise en ébullition par quelques charbons placés dans le fourneau D. Après avoir laissé perdre beaucoup de gaz dégagé par le tube E, on l'a recueilli dans l'éprouvette F placée sur une terrine G.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus par l'analyse de sept éprouvettes de gaz; ils permettent d'apprécier les changements que le gaz extrait de l'eau éprouve dans sa constitution pendant le cours de l'opération.

COMPOSITION DU GAZ DES DIVERSES ÉPROUVETTES, EN SUIVANT L'ORDRE DANS LEQUEL IL A ÉTÉ RECUEILLI.

	1re ÉPROUVETTE.	2e ÉPROUVETTE.	3e ÉPROUVETTE.	4e ÉPROUVETTE.	5e ÉPROUVETTE	6e ÉPROUVETTE.	7e ÉPROUVETTE.
Hydrogène	59,11	58,64	60,55	60,48	60,18	60,37	59,86
Oxyde de carbone.	21,89	26,07	20,00	20,83	21,42	19,31	20,76
Acide carbonique..	19,00	15,29	19,45	18,69	18,40	20,32	19,38

Ces analyses démontrent que le gaz a presque toujours la même composition.

En répétant l'expérience et ayant soin de porter le tube de porcelaine au rouge blanc, on a obtenu un gaz qui contenait :

Hydrogène.....	49,62
Oxyde de carbone.....	42,21
Acide carbonique.....	6,00
Hydrogène protocarboné.....	2,17
	100,00

En remplaçant le charbon de bois par le coke, le gaz obtenu contient :

Hydrogène	54,52
Oxyde de carbone	31,86
Acide carbonique	12,00
Hydrogène protocarboné	1,62
	100,00

Pour savoir si la quantité de charbon mise dans le tube de porcelaine aurait une influence marquée sur la production plus ou moins grande de l'oxyde de carbone, on a fait passer de la vapeur d'eau sur un seul fragment de charbon calciné de 2 centimètres. Le gaz recueilli avait la composition suivante :

Hydrogène	54,25
Oxyde de carbone	35,37
Acide carbonique	8,64
Hydrogène protocarboné	1,74
	100,00

Cette expérience, reproduite plusieurs fois avec le même résultat, tend à démontrer que la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone aurait lieu instantanément, et qu'elle n'exigerait pas toujours pour se produire la présence d'une longue colonne de charbon.

Il est facile de démontrer les effets pernicieux de ce gaz. Si l'on fait passer un oiseau sous une cloche d'air pur (*fig.* 448), et qu'après on introduise 0,025 de gaz extrait de l'eau et débarrassé d'acide carbonique, l'oiseau ne tarde pas à être inquiet, il étend les ailes et tombe mort dans un temps qui ne dépasse pas une minute.

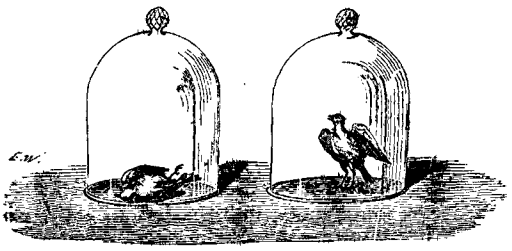


Fig. 448.

En résumé, le gaz extrait de l'eau ne peut être employé que dans des cas très-limités, et il présentera toujours les inconvénients graves que nous venons d'indiquer.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'AZOTE.

On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule combinaison du carbone avec l'azote ; c'est le cyanogène, C^2Az, qui sera étudié dans un chapitre spécial, car il présente toutes les propriétés d'un corps simple, analogue au chlore, au brôme et à l'iode.

Quelques chimistes, particulièrement Berzelius, ont considéré le

charbon azoté qu'on obtient par la calcination en vase clos des matières animales, comme un mélange de charbon et d'un azoture de carbone particulier.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le carbone ne peuvent s'unir directement, mais on est parvenu à obtenir plusieurs chlorures de carbone par des moyens indirects, et particulièrement en décomposant par le chlore certains carbures d'hydrogène.

Les chlorures de carbone sont remarquables par leur grande stabilité; l'eau ne les décompose pas; ils résistent même à l'action des alcalis caustiques.

Nous n'étudierons ici que les composés suivants :

Sous-chlorure de carbone..... ..... C^4Cl^2;
Protochlorure de carbone ..... C^4Cl^4;
Sesquichlorure de carbone..... C^4Cl^6;
Bichlorure de carbone..... . C^2Cl^4.

Nous parlerons, dans la chimie organique, de plusieurs autres chlorures de carbone, et notamment du composé $C^{20}Cl^8$, dérivé de la naphtaline. (M. LAURENT.)

SESQUICHLORURE DE CARBONE. C^4Cl^6.

C^4.....	300,00	 10,15	.....	8 vol.
Cl^6.....	2659,20	 89,85	.....	12 vol.
	2959,20	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Le sesquichlorure de carbone, découvert en 1821 par M. Faraday, se présente en cristaux incolores, friables, presque insipides, d'une odeur camphrée, d'une densité qui est à peu près égale à 2,00. Sa fusion a lieu à 160° et son ébullition à 185°. La densité de sa vapeur est 8,157.

Chauffé dans une cornue, ce corps se sublime en cristaux dendritiques, prismatiques ou lamelleux : à une chaleur rouge, il se décompose en chlore et en protochlorure C^4Cl^4. Il brûle difficilement à l'air ; mais dans l'oxygène et à la chaleur rouge, sa combustion est facile ; il se produit ainsi un mélange de chlore et d'acide carbonique. Brûlé dans la flamme d'une lampe à alcool, il la colore en rouge et produit de l'acide chlorhydrique.

Le chlore et le charbon n'exercent aucune action sur le sesquichlorure de carbone. On peut le distiller avec une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse caustique sans qu'il subisse d'altération.

L'iode, le soufre et le phosphore le ramènent à l'état de protochlorure C^4Cl^4 en s'emparant d'une partie du chlore qu'il contient ; l'hydrogène et la plupart des métaux, sous l'influence d'une chaleur rouge, le dé-

composent complétement, en séparent le charbon et forment avec le chlore de l'acide chlorhydrique ou des chlorures.

Le sesquichlorure de carbone ne se dissout qu'en petite quantité dans l'eau froide ou dans l'eau chaude; il se dissout facilement dans l'alcool et mieux encore dans l'éther. L'eau le précipite de sa dissolution alcoolique ; cette dissolution est décomposée par la dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium. Il est soluble dans les huiles fixes et dans les huiles volatiles.

La baryte, la strontiane et la chaux chauffées au rouge décomposent le sesquichlorure de carbone avec ignition en formant un dépôt de charbon, accompagné des chlorures et des carbonates de ces bases. Le sesquichlorure de carbone donne de l'acide chloroxycarbonique lorsqu'on le fait passer sur de l'oxyde de zinc porté au rouge. Les oxydes de cuivre, de mercure, d'étain et l'acide plombique donnent avec le sesquichlorure de carbone des chlorures et de l'acide carbonique.

La densité de vapeur du sesquichlorure de carbone étant 8,157, 1 volume de vapeur de ce corps est formé de :

2 volumes de vapeur de carbone.....	0,8283
3 volumes de chlore.....	7,3200
Densité théorique du sesquichlorure de carbone =	8,1483

La formule C^4Cl^6 représente 4 volumes de vapeur de sesquichlorure de carbone.

Le sesquichlorure de carbone est connu également sous le nom de *chlorure d'éthylène perchloré;* on le représente alors par la formule $C^4Cl^4Cl^2$.

PRÉPARATION.

On obtient le sesquichlorure de carbone en épuisant l'action du chlore soit sur le gaz hydrogène bicarboné (M. FARADAY), soit sur l'éther chlorhydrique sous l'influence de la radiation solaire (M. LAURENT), soit en faisant passer un courant de bichlorure de carbone (chlorure de méthyle perchloré C^2Cl^4) dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Le sesquichlorure de carbone se forme encore quand on fait réagir un excès de chlore sur l'éther sulfurique, sous l'influence de la lumière.

L'éther perchloré se décompose à 300° en sesquichlorure de carbone, et en aldéhyde chloré, d'après l'équation :

$$\underbrace{2C^4Cl^5O}_{\text{Éther perchloré}} = \underbrace{C^4Cl^6}_{\text{Sesquichlorure de carbone.}} + \underbrace{C^4Cl^4O^2}_{\text{Aldéhyde chloré.}} \qquad \text{(M. MALAGUTI.)}$$

Un mélange de chlore et d'éther chlorhydrique exposé à la radiation solaire donne également du sesquichlorure de carbone. (M. REGNAULT.)

PROTOCHLORURE DE CARBONE. C^4Cl^4.

C^4.....	300,00	.....	14,47	..... 8 vol.
Cl^4.....	1772,80	.....	85,53	..... 8 vol.
	2072,80		100,00	Éq. en vol. 4 vol.

Le protochlorure de carbone, appelé quelquefois *éthylène perchloré*, est liquide, incolore, d'une densité égale à 1,5. Il n'est pas solidifié par un froid de 18°. Il entre en ébullition à 120°. (M. Regnault.) Sa densité de vapeur est 5,724.

Ce corps est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique ; mais l'alcool, l'éther, les huiles fixes et les huiles volatiles le dissolvent facilement.

L'hydrogène et la plupart des métaux le décomposent, à une température élevée, en chlore et en sous-chlorure C^4Cl^2. Le potassium produit dans ce cas un mélange de chlorure de potassium et de charbon.

Au contact de la baryte chauffée au rouge le protochlorure de carbone produit du chlorure de baryum, de l'acide carbonique et un dépôt de charbon. On introduit du protochlorure de carbone dans la cornue C (*fig.* 449), chauffé sur le fourneau D ; les vapeurs passent dans le tube AB, garni de baryte et placé dans le fourneau à réverbère H. Il est facile de s'assurer que le gaz qui se dégage est bien de l'acide carbonique, en le recueillant, à l'aide du tube abducteur E, dans l'éprouvette F qui plonge dans la terrine G.

Le protochlorure de carbone ne brûle pas, au contact d'un corps

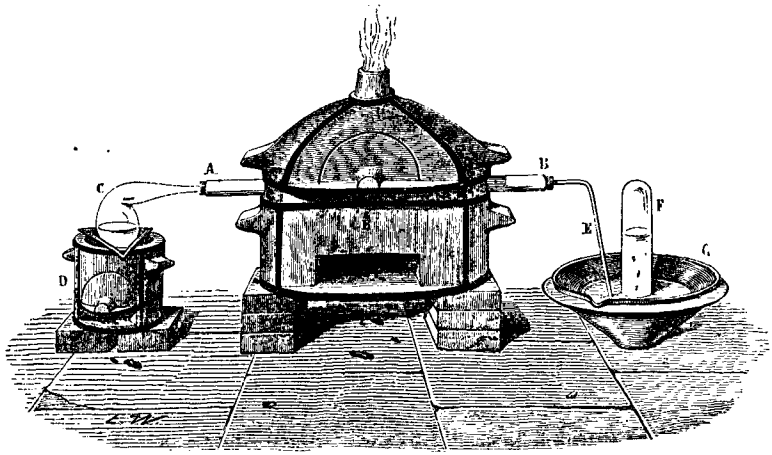


Fig. 449.

enflammé, dans l'air ou dans l'oxygène sec ; mais il s'enflamme lorsque ces gaz sont mêlés de vapeur d'eau et donne de l'acide chlorhydrique et

un dépôt de charbon. Il se décompose de la même manière et en produisant une violente détonation quand on le fait passer avec de la vapeur d'eau dans un tube chauffé au rouge. L'étincelle électrique décompose peu à peu en acide chlorhydrique et en charbon un mélange de vapeurs d'eau et de protochlorure de carbone.

Le protochlorure de carbone, exposé à la lumière dans une atmosphère de chlore, sous une couche d'eau, se transforme en sesquichlorure de carbone, en acide chloracétique et en acide chlorhydrique :

$$C^4Cl^4 + Cl^2 + 4HO = \underbrace{C^4Cl^3O^3,HO}_{\text{Acide chloracétique.}} + 3HCl.$$

(M. KOLBE.)

Pendant que cette réaction s'accomplit, il s'en produit une autre dans laquelle le protochlorure de carbone se change en sesquichlorure par une simple absorption de chlore :

$$C^4Cl^4 + Cl^2 = C^4Cl^6.$$

Le protochlorure de carbone C^4Cl^4, désigné sous le nom de *chloréthose* (M. MALAGUTI), peut se combiner directement, non-seulement avec 2 équivalents de chlore pour constituer le sesquichlorure de carbone C^4Cl^6, nommé *chlorure de chloréthose* C^4Cl^4,Cl^2, mais encore avec 2 équivalents de brôme pour former le *bromure de chloréthose* C^4Cl^4,Br^2.

Ainsi le sesquichlorure de carbone paraît, comme le perchlorure de phosphore, contenir le chlore sous deux états différents : 2 équivalents de chlore peuvent être, en effet, éliminés facilement par la chaleur ou l'action des sulfures alcalins, ou bien être remplacés par 2 équivalents de brôme.

Ces considérations intéressantes, établies d'abord par M. Regnault et étendues ensuite par M. Malaguti, seront développées avec détail lorsque nous traiterons de l'action du chlore sur les éthers.

COMPOSITION.

1 volume de protochlorure de carbone est formé de :

2 volumes de vapeur de carbone.....	=	0,8283
2 volumes de chlore.....	=	4,8800
Densité théorique du protochlorure de carbone	=	5,7083

La formule C^4Cl^4 représente 4 volumes de vapeur.

PRÉPARATION.

M. Faraday a découvert le protochlorure de carbone en faisant passer des vapeurs de sesquichlorure C^4Cl^6 à travers un tube rempli de fragments de verre et chauffé jusqu'au rouge. Le produit condensé se compose

d'une partie liquide et d'une partie cristalline qui peut être du sesquichlorure non décomposé ou du sous-chlorure; la partie liquide est du protochlorure de carbone qui contient un excès de chlore; on le purifie en l'agitant avec du mercure et le distillant avec précaution.

Le protochlorure de carbone peut être obtenu à l'état de pureté de la manière suivante :

On verse lentement une dissolution alcoolique de sesquichlorure de carbone dans une dissolution également alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium saturée d'hydrogène sulfuré. En chauffant légèrement, une réaction des plus vives ne tarde pas à se manifester; il se produit un dégagement d'acide sulfhydrique et une précipitation de chlorure de potassium. Quand l'effervescence a cessé, on distille la liqueur alcoolique et l'on mêle le produit distillé avec plusieurs fois son volume d'eau, qui en sépare aussitôt du protochlorure de carbone qui tombe au fond du verre. On redistille ce chlorure sur une nouvelle quantité de sulfhydrate de sulfure, et on l'obtient alors dans un état de pureté complète. (M. Regnault.)

Dans l'expérience précédente, 2 équivalents de chlore du sesquichlorure de carbone forment du chlorure de potassium en déplaçant 2 équivalents de soufre du sulfhydrate de sulfure. Ce soufre se précipite ou se dissout dans le sulfhydrate de sulfure, si ce dernier est en excès; l'acide sulfhydrique qui était uni au sulfure de potassium se dégage, et le sesquichlorure C^4Cl^6 est ramené à l'état de chlorure C^4Cl^4. Cette décomposition est représentée par l'équation suivante :

$$C^4Cl^6 + 2(KS,HS) = 2S + 2KCl,2HS + C^4Cl^4.$$

Les éléments de l'alcool n'interviennent pas dans cette réaction.

On obtient du protochlorure de carbone en traitant par une dissolution alcoolique de potasse le composé C^4HCl^5 provenant de l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais. Il se forme dans cette réaction de l'eau, du chlorure de potassium et du protochlorure de carbone :

$$C^4HCl^5 + KO = HO + KCl + C^4Cl^4. \quad \text{(M. I. Pierre.)}$$

SOUS-CHLORURE DE CARBONE. C^4Cl^2.

C^4.....	300,00.....	25,29
Cl^2.....	886,40.....	74,71
	1186,40	100,00

MM. Faraday et Philips ont fait l'analyse de ce chlorure de carbone qui a été trouvé en 1821, par Julin d'Abo, en Finlande, comme produit accidentel de la préparation de l'acide azotique que l'on fabriquait en distillant du sulfate de fer calciné avec du nitre brut et en recueillant les produits dans des flacons de Woulf. C'est particulièrement en employant

le sulfate de fer recueilli des eaux de la mine de Fahlun et contenant des pyrites que Julin observa la production du sous-chlorure de carbone. Dans le premier flacon il se déposait du soufre et dans le second de petits cristaux blancs de ce nouveau composé, qui résultait probablement de l'action du chlore, que devait contenir le nitre brut, sur le carbone de la fonte. M. Regnault est parvenu à le reproduire en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge soit les deux chlorures de carbone précédents ou le perchlorure C^2Cl^4, soit du chloroforme. Il se dégage du chlore, et l'on trouve dans la partie froide du tube des aiguilles blanches, soyeuses, qu'on enlève à l'aide de l'éther, et qu'on purifie par une nouvelle distillation.

Ce composé se présente en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, presque sans odeur, et insipides; il bout à une température élevée. Une chaleur blanche le décompose complétement en chlore et en charbon.

BICHLORURE DE CARBONE. C^2Cl^4.

C^2.....	150,00	.....	7,80	. ..... 4 vol.
Cl^4.....	1772,80	.....	92,20	....., 8 vol.
	1922,80		100,00	Éq. en vol. 4 vol.

Le bichlorure de carbone, connu également sous le nom de *chlorure de méthyle perchloré*, est liquide, incolore, d'une odeur piquante, qui a de l'analogie avec celle du sesquichlorure.

Sa densité est égale à 1,6. Il bout, sans s'altérer, à 78°. La densité de sa vapeur est 5,415.

A une température rouge, il se décompose et donne des combinaisons moins chlorurées, et principalement le chlorure de carbone C^4Cl^4.

Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool est sans action sur ce corps. Il en est de même de la dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium qui change au contraire facilement le sesquichlorure C^4Cl^6 en chlorure C^4Cl^4.

Si l'on fait passer de la vapeur de bichlorure de carbone dans un tube de verre chauffé au rouge sombre, on obtient un chlorure de carbone isomérique avec le sesquichlorure, mais dont la densité de vapeur est 4,082. (M. Regnault.)

Le bichlorure de carbone forme avec l'acide sulfureux un composé cristallisable qui a pour formule $(SO^2)^2,C^2Cl^4$. (M. Kolbe.)

Le bichlorure de carbone C^2Cl^4 est formé de 92,2 de chlore et de 7,8 de carbone, 1 volume de sa vapeur contient :

1 volume de vapeur de carbone.....	= 0,4141
2 volumes de chlore.....	= 4,8800
Densité théorique du bichlorure de carbone	= 5,2941

La formule C^2Cl^4 représente 4 volumes de vapeur de bichlorure de carbone.

PRÉPARATION.

Le bichlorure de carbone a été découvert par M. Regnault, qui l'a obtenu par l'action prolongée d'un excès de chlore sur l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois (C^2H^3Cl) ou sur le chloroforme (C^2HCl^3). La réaction se fait assez difficilement, même au soleil.

On exécute cette préparation en plaçant le chloroforme dans une cornue tubulée D (*fig.* 450), munie d'un récipient E, que refroidit le filet d'eau froide qui découle du baquet F dans la terrine G, et en faisant arriver dans le liquide un courant de chlore sec qui se dégage de l'appareil ABC. On facilite la réaction en chauffant légèrement la cornue D, à l'aide d'une lampe à double courant, et l'on distille à plusieurs reprises la liqueur dans un courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide chlorhydrique. Le liquide, après avoir été agité avec un peu de mercure qui lui enlève du chlore libre, est soumis à la distillation.

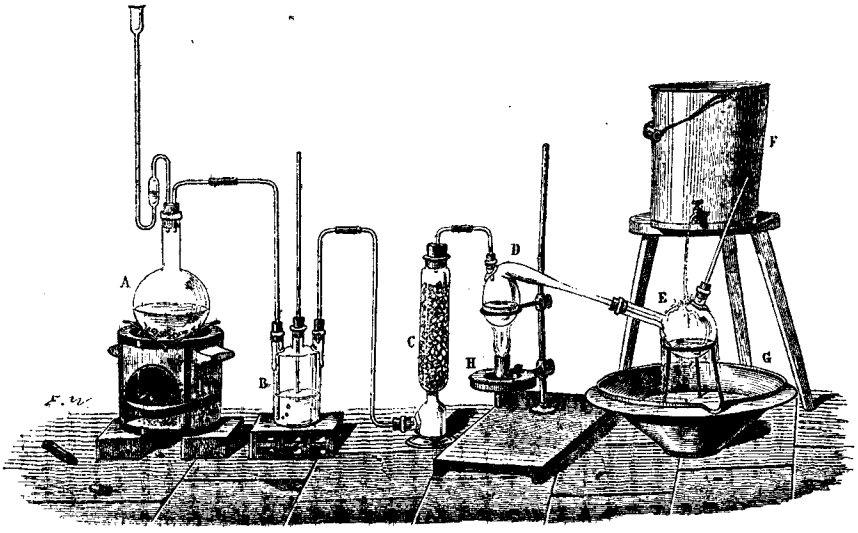


Fig. 450.

On obtient facilement le bichlorure de carbone, en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et rempli de fragments de porcelaine, du chlore saturé de vapeurs de sulfure de carbone. Ces vapeurs ne doivent pas être en excès, car elles ne seraient décomposées qu'en partie et viendraient se condenser avec le produit de la réaction, qui est un mélange de chlorure de soufre et de perchlorure de carbone; ce mélange est condensé dans un récipient entouré de glace, et communiquant avec le tube de porcelaine. On le laisse en contact pendant longtemps avec une dissolution concentrée de potasse caustique ou avec du lait de chaux, qui décomposent le chlorure de soufre sans faire éprou-

ver d'altération au perchlorure de carbone. (MM. Wœhler et Kolbe.)

Une distillation sépare ce dernier composé de tous les corps étrangers qu'il pourrait contenir.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE BROME.

Certains échantillons de brôme du commerce contiennent jusqu'à 6 pour 100 d'un composé particulier, le bromure de carbone, qu'on peut obtenir directement en faisant agir le brôme sur l'éther et même sur l'alcool; la production de ce composé augmente beaucoup en présence d'une certaine quantité de chlore. Le bromure de carbone est un liquide incolore, huileux, d'une odeur très-agréable, d'une densité égale à 2,436. Il n'est pas solidifié par un froid de — 25°; son point d'ébullition est à 120°, de sorte qu'il se prépare aisément du brôme par distillation. Il est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique son odeur et sa saveur; l'alcool, l'éther, le brôme le dissolvent en toute proportion. Il n'est pas décomposé par les acides sulfurique et azotique. Avec l'hydrate de potasse en fusion il donne du bromure de potassium et du carbonate de potasse; mais les dissolutions alcalines étendues ne l'altèrent pas, de sorte qu'on lui enlève aisément le brôme qu'il retient, en l'agitant avec une dissolution de potasse. (M. Poselger.)

Quand on fait agir 2 parties de brôme sur 1 partie du composé $C^4H^4I^2$ (qui se produit dans la décomposition de l'éther iodhydrique à la chaleur rouge, et qu'on peut préparer en faisant agir l'iode sur l'alcool), on obtient un mélange de bromure d'iode et d'un bromure de carbone qui paraît être identique avec le précédent. On en sépare aisément le bromure d'iode par un lavage avec une eau alcaline.

Dans la fabrication du brôme, il se produit quelquefois un liquide oléagineux, d'une odeur éthérée, découvert par M. Balard, et décrit plus tard par Hermann père, sous le nom d'*huile de brôme*. Ce composé soumis à l'analyse peut être considéré comme un *hydrocarbure de brôme* représenté par la formule C^2HBr^2.

Quand on verse cette matière goutte à goutte sur des fragments de verre chauffés au rouge, il se produit un dépôt de charbon accompagné de cristaux et d'une huile brun foncé; il se dégage de l'acide bromhydrique et un gaz combustible. L'huile brun foncé paraît être formée de la substance primitive, ayant échappé à la décomposition et qui a retenu du brôme libre; les cristaux constituent un bromure de carbone nouveau dont la composition s'accorde avec la formule C^4Br. (Moritz Hermann.)

On a signalé un autre bromure de carbone, dont la composition peut être représentée par la formule CBr ou mieux C^4Br^4. Ce corps se présente sous forme de lamelles cristallines; il est blanc, onctueux au toucher, d'une odeur éthérée, d'une saveur âcre; il fond à 50° et se sublime sans altération. Il est à peu près insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides et les alcalis ne le décomposent pas.

On obtient ce composé en traitant l'alcool ou l'éther par le brôme, saturant par la potasse l'acide bromhydrique qui se forme dans cette réaction et soumettant le produit à la distillation. Le résidu, traité par l'eau, donne un dépôt blanc cristallin, qui n'est autre que le bromure de carbone; on le purifie par des lavages à l'eau. (M. Lœwig.)

Les formules suivantes peuvent aisément rendre compte de cette réaction.

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 8Br = 4HBr + \underbrace{C^4Br^4}_{\text{Bromure de carbone.}} + 2HO$$

$$\underbrace{C^4H^5O}_{\text{Éther.}} + 8Br = 4HBr + \underbrace{C^4Br^4}_{\text{Bromure de carbone.}} + HO.$$

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'IODE.

On connaît un iodure de carbone, auquel on a attribué la formule CI ou mieux C^4I^4. Ce composé est un liquide d'une faible couleur jaunâtre, d'une odeur vive et éthérée, d'une saveur douce particulière. Il est à peine soluble dans l'eau. Il se décompose à l'air, en abandonnant de l'iode. Le chlore le détruit immédiatement, mais le potassium est sans action sur lui. (Sérullas.)

On prépare ce corps en distillant un mélange de 1 partie de perchlorure de phosphore, ou de 4 parties de bichlorure de mercure, avec 1 partie du composé $C^4H^4I^2$. (M. Kopp.) L'iodure de carbone se volatilise et vient se rendre dans un récipient qui contient de l'eau; on le purifie en le lavant avec une dissolution de potasse, puis avec de l'acide sulfurique concentré, et enfin avec de l'eau pure.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE SOUFRE.

On connaît deux combinaisons du carbone avec le soufre CS et CS^2 correspondant à l'oxyde de carbone et à l'acide carbonique CO et CO^2, ce qui établit une nouvelle analogie du carbone avec l'oxygène.

Le charbon qui a servi à la préparation du sulfure de carbone retient une certaine quantité de soufre qu'on ne peut en chasser par la plus forte calcination, et qui paraît être en combinaison avec du carbone. Ce charbon, chauffé avec de l'azotate de potasse, donne un résidu qui contient du sulfate de potasse. (Berzelius.)

PROTOSULFURE DE CARBONE. CS.

Le protosulfure de carbone aperçu il y a une vingtaine d'années par M. Persoz a été étudié plus récemment par M. Baudrimont.

Le protosulfure de carbone est un gaz inflammable, doué d'une odeur éthérée; il est décomposé au contact des liqueurs alcalines, il donne naissance à un sulfure alcalin et à de l'oxyde de carbone; cette réaction est très-prompte avec la chaux.

$$\underbrace{CS}_{\text{Protosulfure de carbone.}} + \underbrace{CaO}_{\text{Oxyde de calcium.}} = \underbrace{CaS}_{\text{Sulfure de calcium.}} + \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

En présence de l'eau, il est décomposé en produisant de l'hydrogène sulfuré.

PRÉPARATION.

Le protosulfure de carbone se prépare en faisant passer du sulfure de carbone sur du charbon chauffé au rouge. L'expérience est disposée de la manière suivante : un tube en verre infusible, préalablement rempli de braise de boulanger, est entouré de clinquant, puis placé sur une grille à combustion, et mis en communication avec une cornue contenant du sulfure de carbone; la cornue est chauffée par une lampe à alcool. Les vapeurs de sulfure de carbone sont décomposées en passant sur le charbon porté au rouge. Le produit de la décomposition est d'abord reçu dans un ballon tubulé, refroidi par un filet d'eau destiné à condenser le sulfure de carbone non décomposé; le gaz, s'échappant par un tube recourbé, est recueilli dans une éprouvette sur la cuve à mercure.

Nous venons de signaler les propriétés et d'indiquer la préparation du protosulfure de carbone; cependant, nous pensons que de nouvelles expériences sont nécessaires, pour que les chimistes admettent d'une manière définitive l'existence de ce composé.

SULFURE DE CARBONE. CS^2.

C.....	75,00	.....	15,78	.....	2 vol.
S^2.....	400,00	.....	84,22	.....	$\frac{2}{1}$ de vol.
	475,00		100,00	Éq. en vol.	2 vol.

HISTORIQUE.

Le sulfure de carbone a été découvert en 1796 par Lampadius qui l'obtint en distillant une tourbe pyriteuse.

PROPRIÉTÉS.

Le sulfure de carbone est liquide, incolore, d'une densité égale à 1,263; sa fluidité est comparable à celle de l'éther; on l'a nommé pendant longtemps *alcool de soufre*. C'est un des corps les plus réfringents que l'on connaisse.

Son odeur fétide et caractéristique rappelle celle de l'acide sulfhydrique; l'eau ne le dissout pas d'une manière sensible, mais elle con-

serve son odeur très-longtemps; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il se mêle aisément aux huiles fixes ou aux huiles volatiles.

Le sulfure de carbone, soumis à un froid très-vif, ne se solidifie pas; aussi l'emploie-t-on quelquefois comme liqueur thermométrique pour mesurer les basses températures. Il bout à 45°. La densité de sa vapeur est 2,67. (GAY-LUSSAC.) En s'évaporant dans le vide, le sulfure de carbone peut produire un froid de — 60°.

Le sulfure de carbone est très-inflammable, et forme en brûlant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. La tension de sa vapeur est considérable à la température ordinaire; si l'on introduit une petite quantité de sulfure de carbone dans un flacon rempli d'air ou d'oxygène, il s'y réduit en vapeur et le mélange détone fortement à l'approche d'une bougie allumée.

La flamme bleue et l'odeur d'acide sulfureux que produit le sulfure de carbone en brûlant servent à le distinguer des autres corps liquides inflammables.

On conçoit que la chaleur la plus intense ne doive pas altérer le sulfure de carbone, puisque son mode de préparation consiste à mettre en présence, à une très-haute température, le soufre et le carbone.

Le sulfure de carbone, soumis à l'action de l'hydrogène naissant, produit de l'hydrogène sulfuré, un corps cristallisé, dans lequel un équivalent de sulfure a été remplacé par de l'hydrogène, et un corps huileux qui n'a pas encore été examiné. (M. GIRARD.)

Plusieurs métaux chauffés au rouge, le cuivre, par exemple, décomposent le sulfure de carbone, s'emparent du soufre pour former des sulfures et mettent le carbone en liberté. Lorsqu'on fait passer un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et de gaz acide sulfhydrique sur du cuivre chauffé au rouge, il se produit du sulfure de cuivre et de l'hydrogène protocarboné qui se dégage :

$$2CS^2 + 4HS + 6Cu = C^2H^4 + 6CuS. \qquad \text{(M. BERTHELOT.)}$$

On a vu précédemment que le chlore décompose le sulfure de carbone à la température rouge en formant du chlorure de soufre et du perchlorure de carbone.

Le soufre est soluble dans le sulfure de carbone et s'en dépose par une évaporation lente sous la forme de cristaux transparents semblables aux cristaux de soufre natif.

Le phosphore se dissout facilement dans le sulfure de carbone; il suffit de 1 partie de ce liquide pour dissoudre 20 parties de phosphore. L'alcool précipite le phosphore de cette dissolution.

Le sulfure de carbone chauffé avec de l'eau, dans un tube scellé et à une température de 150°, donne lieu à une double décomposition, il se forme de l'acide sulfhydrique et de l'acide carbonique. Le sulfure de carbone peut, sous de fortes pressions, opérer des réductions comme l'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque et de sulfure de carbone dans un tube de porcelaine, ou bien quand on chauffe ensemble, dans un tube fermé, une dissolution alcoolique de gaz ammoniac et de sulfure de carbone, il se forme dans les deux cas de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfocyanhydrique :

$$2CS^2 + AzH^3 = C^2AzHS^2 + 2HS.$$

Cette réaction peut s'expliquer en admettant que, dans 1 équivalent d'ammoniaque, les 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents du radical hypothétique CS, et que les 2 équivalents de soufre s'unissent à l'hydrogène naissant pour donner de l'acide sulfhydrique.

$$2CS^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} CS \\ CS \\ H \end{matrix}\right\} Az + 2HS.$$

L'acide iodique en dissolution aqueuse, chauffé avec le sulfure de carbone dans un tube scellé, se transforme en acide iodhydrique; seulement, il faut remarquer qu'il y a d'abord de l'iode mis en liberté, car l'hydrogène sulfuré provenant de la double décomposition du sulfure de carbone par l'eau, agit sur l'acide iodique de la manière suivante :

$$2IO^5 + 7HS = I + 7HO + IO^3 + 7S.$$

On reconnaît en effet, dans l'intérieur du tube, de petits cristaux de soufre et la coloration violet foncé du sulfure de carbone chargé d'iode libre. Quand on porte à une température plus élevée le bain d'huile dans lequel on plonge le tube, et surtout en prolongeant l'expérience, la coloration violette disparaît complétement et le sulfure de carbone prend une couleur jaune-paille. Cela s'explique par la réaction d'un nouvel équivalent d'hydrogène sulfuré sur l'iode libre formant de l'acide iodhydrique et donnant lieu à un dépôt de soufre qui se dissout dans le sulfure de carbone en excès et lui communique une teinte jaune. Les deux équations suivantes rendent compte de la marche de l'expérience :

$$IO^5 + CS^2 + 2HO = I + CO^2 + SO^3 + 2HO + S$$
$$IO^5 + 2CS^2 + 4HO = HI + 2CO^2 + SO^3 + 2HO + HS + 2S.$$

L'acide bromique se décompose de la même manière.

L'acide chlorique se transforme en acide chlorhydrique, les chlorates en chlorures, avec dégagement d'acide carbonique et dépôt de soufre :

$$KO,ClO^5 + 3CS^2 = KCl + 3CO^2 + 6S.$$

Les hypochlorites sont convertis également en chlorures :

$$CaO,ClO + CS^2 = CaCl + CO^2 + 2S.$$

L'acide azotique réagit vivement sur la vapeur de sulfure de carbone; il se dépose du soufre, et l'on voit apparaître une flamme blanc bleuâtre

dans le tube de verre où se fait l'expérience ; en même temps il se dégage de l'acide sulfurique et des vapeurs rutilantes.

(M. SCHLAGDENHAUFFEN).

Les oxydes métalliques chauffés dans la vapeur du sulfure de carbone se transforment en sulfures : il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. Les sulfures ainsi produits sont cristallisés et analogues à ceux que fournit la nature.

Le sulfure de carbone doit être considéré comme l'agent de sulfuration le plus énergique que l'on connaisse ; sous l'influence d'une température rouge, il transforme en sulfures presque tous les oxydes. Cette réaction a permis d'obtenir un grand nombre de sulfures qui n'avaient été qu'entrevus. (FREMY.)

Le sulfure de carbone, traité par une dissolution de potasse caustique dans l'alcool absolu, forme des cristaux jaunâtres de *xanthate de potasse* qui possèdent la propriété de précipiter les sels de cuivre en jaune.

Une dissolution alcoolique ou aqueuse de potasse caustique, mise en ébullition avec du sulfure de carbone, est précipitée par l'azotate de plomb. Le précipité noir se forme instantanément quand on verse le sulfure de carbone en dissolution étendue dans une dissolution bouillante de potasse et d'azotate de plomb.

Ce procédé est très-sensible pour reconnaître des traces de sulfure de carbone. Avec un liquide formé de 2 litres d'eau et d'une goutte de sulfure de carbone, on a obtenu une coloration très-distincte.

Le sulfure de carbone peut être comparé à l'acide carbonique dans lequel les 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre. Il se combine en effet avec les sulfures métalliques, et forme ainsi des *sulfosels* ayant pour formule générale MS,CS^2 et correspondant aux carbonates MO,CO^2. Aussi le sulfure de carbone est-il quelquefois appelé *acide sulfocarbonique*.

On connaît une combinaison d'acide sulfhydrique et de sulfure de carbone qui a pour formule HS,CS^2. Elle se produit quand on décompose un sulfocarbonate dont le métal peut s'emparer de l'oxygène de l'eau ou du chlore de l'acide chlorhydrique ; la réaction peut être ainsi représentée :

$$MS,CS^2 + HO = HS,CS^2 + MO \text{ ou } MS,CS^2 + HCL = HS,CS^2 + MCl.$$

La méthode la plus convenable pour préparer cette combinaison consiste à traiter du sulfure de carbone par de l'alcool anhydre saturé de gaz ammoniac. Il se forme ainsi un précipité cristallin de sulfocarbonate d'ammoniaque (AzH^3,HS,CS^2) qu'on purifie par des lavages à l'alcool et à l'éther. On le décompose ensuite par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendus ; il se sépare un liquide brun-rouge, oléagineux, transparent, inflammable et très-acide, qui n'est autre que la combinaison HS,CS^2, appelée *acide trisulfocarbonique*.

Un mélange de deux dissolutions alcooliques, l'une de gaz ammoniac,

l'autre de sulfure de carbone, abandonné pendant quelque temps à une température de 15° dans un flacon bouché à l'émeri, brunit d'abord, et laisse ensuite déposer de petits cristaux penniformes de *trisulfocarbonate d'ammoniaque* qui se rassemblent au fond du vase; à cette cristallisation en succède une nouvelle prismatique, brillante, de sulfocarbonate d'ammoniaque; les cristaux se forment plus lentement, mais ils sont très-longs. Lorsque la liqueur a cessé de cristalliser, elle peut donner par la distillation du sulfocarbonate d'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque; le résidu est composé de soufre et de sulfocyanhydrate d'ammoniaque. En traitant le sulfocarbonate d'ammoniaque par de l'acide sulfurique étendu, il se sépare un liquide oléagineux, rouge, plus dense que l'eau et d'une odeur rappelant celle de l'acide sulfhydrique. Ce nouveau composé est un acide stable qui a reçu le nom d'*acide sulfocarbamique*. Sa composition correspond à la formule C^2H^3,AzS^4. (M. Zeise.)

ANALYSE.

On détermine la composition du sulfure de carbone en brûlant un poids connu de ce corps avec du chromate de plomb, dans un tube à analyse organique, auquel est adapté un appareil à potasse de Liebig. (Voy. *Analyse des matières organiques sulfurées.*) Le soufre est retenu par l'oxyde du chromate à l'état de sulfate de plomb, tandis que le carbone se transforme en acide carbonique qui est absorbé par la potasse du tube de Liebig : en pesant ce tube avant et après la combustion, la différence de poids donne la quantité d'acide carbonique produit. On déduit alors du poids de l'acide carbonique la quantité de carbone contenue dans le sulfure de carbone.

Le soufre est dosé dans une seconde expérience.

Dans ce but on soumet un poids connu de sulfure de carbone à l'action d'un mélange alcalin oxydant contenant du nitre : on transforme ainsi le soufre en un sulfate soluble qu'on précipite à l'état de sulfate de baryte; le poids de ce sel dont la composition est connue donne la proportion du soufre.

On trouve ainsi que 100 parties de sulfure de carbone contiennent :

Carbone	15,78
Soufre.....	84,22
	100,00

Ces nombres sont entre eux exactement dans le rapport de 1 équivalent de carbone et 2 équivalents de soufre.

La quantité de sulfure de carbone qui se combine avec 1 équivalent de monosulfure de potassium est 475.

Ce nombre se compose de 400 = 2 équivalents de soufre et de 75 = 1 équivalent de carbone : la formule du sulfure de carbone est donc CS^2; elle représente 1 équivalent de ce corps.

On peut encore déduire la composition du sulfure de carbone de la densité de sa vapeur; en effet :

C représente 2 volumes de vapeur de carbone pesant....	0,8283
S^2 représente $\frac{3}{2}$ de volume de vapeur de soufre pesant...	4,4364
CS^2.....	5,2647

Ce nombre est sensiblement double de la densité de vapeur (2,67) déterminée par l'expérience directe.

On voit que la formule CS^2 correspond à 2 volumes de vapeur de sulfure de carbone.

PRÉPARATION.

On obtient le sulfure de carbone :

1° En distillant dans une cornue de grès un mélange de pyrite et de charbon;

2° En faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de grès ou de porcelaine (*fig.* 451).

Dans ce dernier procédé, qui est généralement employé dans les laboratoires, le tube de porcelaine AB communique d'un côté avec une allonge C, qui se rend dans un flacon E muni d'un tube de sûreté D, et refroidi dans un vase F; et de l'autre porte un bouchon que l'on doit pouvoir enlever facilement. C'est par cette extrémité que l'on introduit de temps en temps dans le tube de petits fragments de soufre, qui en

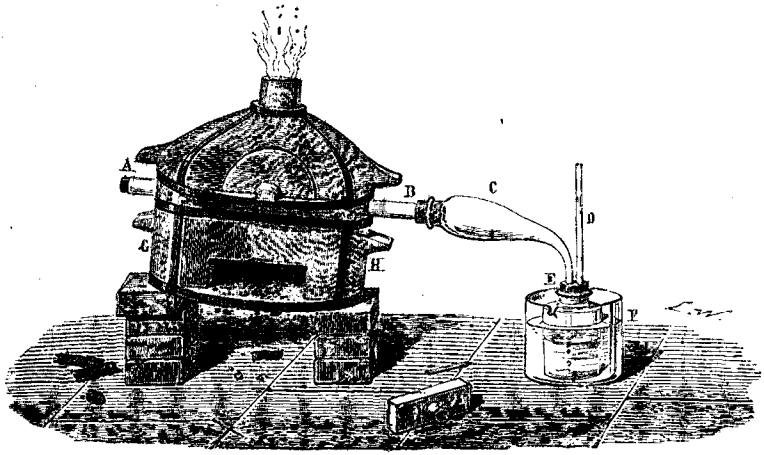


Fig. 451.

trent en fusion et se volatilisent ensuite. On incline légèrement le fourneau à réverbère GH du côté des appareils condensateurs, pour faciliter l'écoulement du soufre.

Au commencement de la réaction, il se produit de l'acide sulfhydrique provenant de la combinaison du soufre avec l'hydrogène que contient

toujours le charbon; on obtient ensuite du sulfure de carbone laiteux, qui se trouve mélangé à un excès de soufre, dont on le débarrasse en le

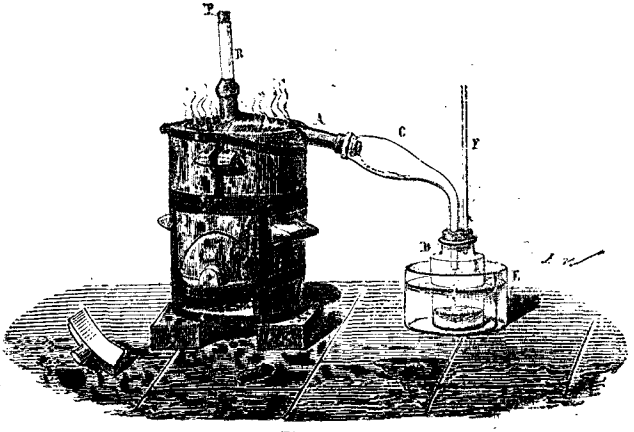


Fig. 452.

soumettant à une distillation qui donne le sulfure de carbone tout à fait incolore.

Pour préparer dans les laboratoires une plus grande quantité de sulfure de carbone on introduit des fragments de charbon dans une cornue de grès A, vernissée intérieurement, et qui porte un tube B, plongeant jusqu'à sa partie inférieure. Le col de la cornue communique avec une allonge C et un flacon D, muni d'un tube de sûreté F, et refroidi dans un vase plein d'eau E; la cornue est portée à un rouge très-vif, et l'on fait tomber de temps en temps de petits fragments de soufre par la tubulure P, que l'on bouche après chaque addition de soufre (*fig.* 452). Le soufre qui tombe au fond de la cornue se réduit en vapeur et se combine avec le charbon chauffé au rouge. On peut obtenir par cette méthode, en quelques heures, 500 grammes de sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone est actuellement fabriqué en grand, à cause des applications industrielles qu'il a reçues depuis quelques années.

Le premier appareil construit dans ce but est dû à M. Peroncel; il peut donner journellement 100 kilogrammes de sulfure de carbone.

Un cylindre en fonte *c* (*fig.* 453), luté à l'intérieur et à l'extérieur avec de la terre réfractaire, est rempli de charbon de bois calciné (braise de boulanger); il est placé verticalement sur un support en fonte *b*, dans un fourneau en maçonnerie *aa*; son couvercle porte deux tubulures *d*, *e*; dans l'une passe un tube en porcelaine *d*, par lequel le soufre est introduit, et qui plonge jusqu'à quelques centimètres du fond du cylindre, recouvert de débris de coke très-dur; l'autre tubulure *e* sert à recharger le cylindre de braise, de sorte que l'opération est continue. Les vapeurs de sulfure de carbone s'échappent par un tube *g*, placé latéralement à la partie supérieure du cylindre, et se condensent d'abord dans une bom-

bonne *i;* au moyen d'un robinet *j*, la partie condensée s'écoule sous l'eau, dans un récipient florentin *l;* le tube *m* la verse dans le flacon *o*,

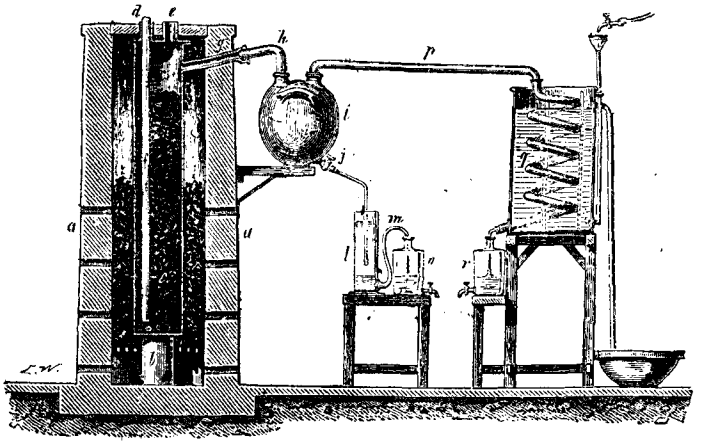


Fig. 453.

d'où elle est retirée par un robinet. Les vapeurs non condensées dans la tourie se rendent par le tube en grès *p* dans le serpentin *q*, placé dans un réfrigérant. Le sulfure de carbone refroidi est reçu dans le flacon à robinet *r;* il est plus pur, mais moins abondant que le premier sulfure condensé.

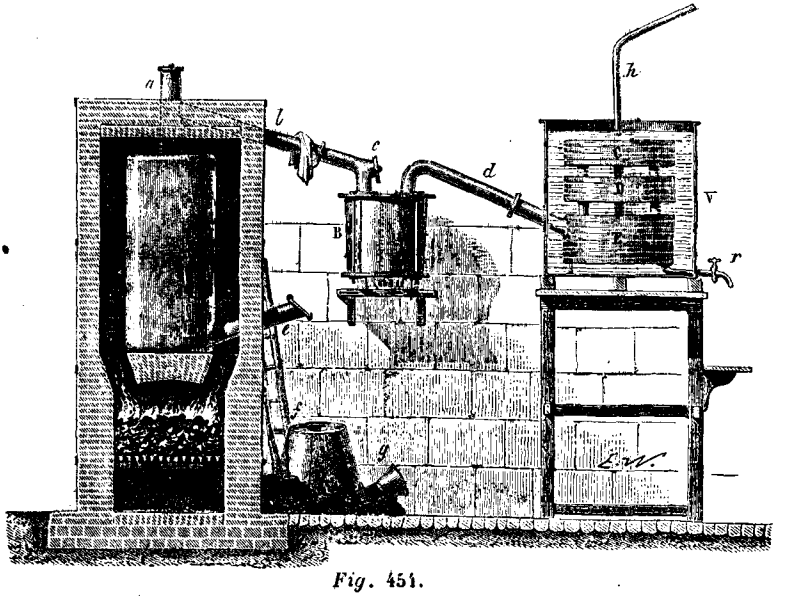


Fig. 451.

Le cylindre en fonte est rapidement attaqué et doit être changé quand l'appareil a marché une semaine.

Un autre appareil perfectionné a été établi à Grenelle par M. Gérard ; il fournit par jour 250 kilogrammes de sulfure de carbone brut.

Le vase en fonte A (*fig.* 454) chargé de braise est disposé dans un fourneau, dont la flamme l'enveloppe dans toutes ses parties avant de se rendre dans la cheminée par les ouvreaux supérieurs. Le soufre est introduit par l'ajutage *e*, fixé au bas de l'appareil, et fermé par un tampon en fonte. La braise est versée par le tuyau *a*, à l'aide de l'entonnoir *g*; le dôme en tôle *f* est destiné à recouvrir le cylindre pendant le chargement de la braise, afin que les vapeurs de sulfure de carbone non condensées soient dirigées dans la cheminée d'appel. Les vapeurs se dégagent par le tube *bc*, et se rendent dans un condensateur intermédiaire B, où se dépose le soufre qu'elles ont entraîné; le tuyau *d* les conduit dans un condensateur CDE, placé dans un réfrigérant V, qu'alimente un courant d'eau froide. Un obturateur *c*, placé dans le tube *bc*, permet d'interrompre la communication. Le condensateur CDE est composé de trois vases cylindriques en zinc. Les vapeurs arrivent dans le premier vase E; deux tubes le mettent en communication avec les condensateurs C, D, où passent les vapeurs qui ne sont pas encore refroidies ; un troisième tube *h*, qui se rend hors de l'usine, entraîne les vapeurs de sulfure de carbone en excès.

Le premier vase E sert à la fois de condensateur et de réservoir au sulfure de carbone condensé dans les deux récipients supérieurs D et C ; un robinet *r*, placé au bas de l'appareil, permet de le retirer à volonté.

L'opération marche continuellement et de la même manière que l'appareil précédent.

Le sulfure de carbone produit par l'un ou par l'autre appareil n'est pas pur; on le purifie en le rectifiant dans un alambic en zinc, chauffé dans un bain-marie; les vapeurs sont condensées dans un serpentin placé dans un réfrigérant ordinaire.

Le sulfure de carbone est conservé dans des vases en zinc d'un hectolitre de capacité. On les remplit en introduisant le liquide par un tube qui plonge jusqu'au fond du vase, qui est muni à sa partie supérieure d'un robinet que l'on ouvre pour la sortie de l'air. Le vase rempli, on ferme ce robinet, et on verse de l'eau par le long tube ; elle surnage le sulfure et s'oppose à son évaporation ; du reste, le récipient est exactement fermé par une plaque de zinc. On soutire le liquide au moyen d'un siphon amorcé d'avance. Ces mesures de précaution sont nécessaires pour un corps qui, comme le sulfure de carbone, donne des vapeurs très-inflammables, délétères, et dont la présence pourrait occasionner les plus graves accidents.

COMPOSÉS DÉRIVÉS DU SULFURE DE CARBONE.

SULFITE DE BICHLORURE DE CARBONE. $C^2Cl^4,2SO^2$.

HISTORIQUE.

Ce corps a été obtenu, en 1813, par Berzelius et Marcet, en faisant agir l'eau régale sur le sulfure de carbone. M. Kolbe a fait une étude complète de ce composé et des produits qui en dérivent.

PROPRIÉTÉS.

Le sulfite de bichlorure de carbone est solide, blanc, cristallin, d'une odeur très-vive, et excitant le larmoiement. Il entre en fusion à 135° et en ébullition à 170°; il peut être sublimé et donne ainsi de petits cristaux rhomboédriques. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone; il est insoluble dans l'eau. Il ne précipite l'azotate d'argent qu'au bout de quelque temps, lorsqu'il s'est partiellement décomposé. Il ne rougit le tournesol qu'en présence de l'eau.

Le sulfite de bichlorure de carbone se décompose au rouge sombre quand on dirige ses vapeurs dans un tube de porcelaine chauffé; il se forme du chlore, de l'acide sulfureux et du protochlorure de carbone :

$$2(C^2Cl^4,2SO^2) = Cl^4 + 4SO^2 + C^4Cl^4.$$

Il se décompose lentement au contact de l'eau ou de l'air humide en formant des acides sulfureux, sulfurique, carbonique et chlorhydrique. Quand on le chauffe avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, il se décompose en acides sulfureux, chlorhydrique et chloroxycarbonique.

$$2(C^2Cl^4,2SO^2) = 2SO^2 + 2HCl + 2COCl.$$

La potasse le dissout en produisant du *trichlorométhylosulfite de potasse* et du chlorure de potassium.

PRÉPARATION.

Pour préparer ce corps on abandonne au repos, dans un endroit frais, un flacon qui renferme du sulfure de carbone et un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse propre à produire du chlore. On agite ensuite le mélange à plusieurs reprises et on le maintient pendant quelques jours à la température de 30°. Il faut avoir soin d'ouvrir de temps en temps le flacon, afin qu'il ne se brise point par suite de l'expansion des gaz qu'il contient. On accélère la réaction en ajoutant à la masse une quantité d'acide azotique représentée par le double du poids du sulfure de carbone employé.

Le mélange est ensuite soumis à la distillation ; on obtient d'abord du

sulfure de carbone non décomposé et un liquide jaunâtre particulier; le sulfite de bichlorure de carbone se volatilise ensuite et vient se condenser sur les parois du récipient.

CHLOROSULFURE DE CARBONE. $C^4S^4Cl^4$.

Le produit liquide de la distillation précédente contient du sulfure de carbone, du chlorure de soufre et une combinaison particulière qu'on sépare en distillant plusieurs fois le produit avec de l'eau et de la chaux ou de la magnésie hydratée qui décompose le chlorure de soufre. Cette même combinaison se produit quand on fait passer dans un tube chauffé au rouge des vapeurs de bichlorure de carbone et de l'hydrogène sulfuré. Mais dans tous les cas il est très-difficile de l'obtenir exempte de sulfure de carbone, de chlorure de soufre ou de chlorure de carbone. L'analyse de cette combinaison a prouvé qu'elle contient le même nombre d'équivalents de soufre, de chlore et de carbone ; on l'a regardée comme un composé de sulfure et de perchlorure de carbone :

$$(CS^2)^2 + C^2Cl^4 = C^4S^4Cl^4.$$

Ce corps est liquide, d'une couleur jaunâtre, d'une odeur vive et irritante; il bout à 70° environ; sa densité est 1,46. Il n'est décomposé ni par l'eau, ni par les acides, même par l'acide azotique. Le sulfure de carbone, la potasse caustique le décomposent peu à peu. Il absorbe le gaz ammoniac. (MM. Wœhler et Kolbe.)

ACIDE PERCHLOROCARBOSULFUREUX. $C^2Cl^3O,2SO^2,HO$.

Ce composé est solide, incolore, inodore, très-soluble dans l'eau et déliquescent. Sa dissolution aqueuse laisse déposer des cristaux prismatiques dont la formule est $C^2Cl^3O,2SO^2,HO + 2HO$. Ces cristaux fondent à 130° et se volatilisent au-dessus de 160° en se décomposant partiellement en acides sulfureux, chlorhydrique et chloroxycarbonique.

L'acide perchlorocarbosulfureux n'est pas décomposé quand on le fait bouillir avec de l'acide azotique fumant ou de l'eau régale; il peut déplacer plusieurs acides énergiques, tels que l'acide chlorhydrique. Il forme, en s'unissant directement avec les bases, des sels qui sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et qui se décomposent au-dessus de 300° en dégageant des acides sulfureux et chloroxycarbonique et en laissant pour résidu un chlorure métallique :

$$C^2Cl^3O,2SO^2,MO = 2(COCl) + 2SO^2 + MCl.$$

PRÉPARATION.

On obtient le perchlorocarbosulfite de baryte en faisant digérer de

l'eau de baryte avec du sulfite de perchlorure de carbone. On évapore la liqueur à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool, qui abandonne le sel cristallisé en lamelles incolores. Ce sel est décomposé par l'acide sulfurique ; l'excès de cet acide est enlevé par le carbonate de plomb, et l'excès de carbonate de plomb par l'acide sulfhydrique. On obtient ainsi l'acide perchlorocarbosulfureux à l'état de pureté.

Le sulfite de bichlorure de carbone, traité à une douce chaleur par une dissolution de potasse ou de soude, donne les perchlorocarbosulfites de potasse et de soude. Les autres sels s'obtiennent par l'action de l'acide libre sur les carbonates. Ces différents sels cristallisent avec plusieurs équivalents d'eau ; ils possèdent tous une saveur styptique et acerbe particulière.

SULFITE DE PROTOCHLORURE DE CARBONE. $C^2Cl^2,2SO^2$.

Ce composé n'a pu être obtenu à l'état anhydre. Il se produit quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution alcoolique de sulfite de bichlorure de carbone qui perd ainsi 2 équivalents de chlore en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. La même réaction se produit avec d'autres agents de réduction, tels que l'acide sulfhydrique, le protochlorure d'étain, le fer, le zinc, etc.

La dissolution de sulfite de protochlorure de carbone est incolore et inodore ; elle absorbe rapidement l'oxygène en formant de l'acide sulfurique et de l'acide chloroxycarbonique. Elle possède une réaction très-acide qui persiste même quand on l'a fait bouillir avec de l'oxyde de plomb.

L'action du chlore transforme ce composé en sulfite de perchlorure ; le chlore précipite en effet la dissolution aqueuse de sulfite de protochlorure de carbone qu'on obtient en faisant digérer de l'acide sulfureux liquide avec le sulfite de bichlorure de carbone.

ACIDE CHLOROCARBOSULFUREUX. $C^2Cl^2,2SO^2,2HO$.

Cet acide, à l'état hydraté, se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques, incolores, déliquescents, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond en se décomposant au-dessus de 140° ; il résiste à l'oxydation par voie humide et décompose les chlorures comme l'acide perchlorocarbosulfureux. Il forme avec les bases des sels insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

PRÉPARATION.

On obtient cet acide en précipitant par l'acide sulfurique la dissolution alcoolique du sel qu'il forme avec la potasse. L'excès d'acide sulfurique est précipité par l'eau de baryte. La liqueur est ensuite évaporée à con-

sistance sirupeuse et reprise par l'éther bouillant, qui ne dissout que l'acide chlorocarbosulfureux.

Le sel de potasse s'obtient en traitant le sulfite de protochlorure de carbone par la potasse; il a pour formule :

$$C^2Cl^2,2SO^2,KO,HO.$$

On le purifie par des cristallisations répétées.

On peut aussi décomposer par le zinc l'acide perchlorocarbosulfureux :

$$C^2Cl^3O,2SO^2,HO + 2Zn = C^2Cl^2,2SO^2,ZnO,HO + ZnCl.$$

La dissolution du sel de zinc est ensuite décomposée par le carbonate de potasse.

Les autres sels se préparent avec l'acide libre et les carbonates.

ACIDE CHLORORÉTHYL-SULFUREUX. $C^2HCl,2SO^2,HO$.

La dissolution aqueuse de cet acide peut être amenée à consistance sirupeuse par la concentration; elle ne se décompose qu'au-dessus de 140°. Elle possède une réaction fortement acide et ne donne pas de cristaux.

L'acide chlorométhyl-sulfureux se prépare en décomposant par le zinc une dissolution d'acide perchlorocarbosulfureux à laquelle on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique. La transformation n'est complète que si l'on fait passer dans la liqueur le courant électrique produit par 2 ou 3 éléments de Bunsen. La dissolution doit toujours contenir un léger excès d'acide. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on précipite la liqueur par le carbonate de potasse, on filtre, on évapore à sec, et l'on reprend le résidu par l'alcool bouillant. Cette dissolution est précipitée par l'acide sulfurique; on l'évapore jusqu'à ce que le point d'ébullition atteigne 130°; l'acide chlorhydrique se dégage; la liqueur acide est ensuite saturée par le carbonate de plomb, puis précipitée par l'acide sulfhydrique. L'acide chlorométhyl-sulfureux se trouve ainsi isolé.

Les chlorométhyl-sulfites sont tous solubles dans l'eau, cristallisables pour la plupart, et peuvent s'obtenir au moyen de l'acide libre et des carbonates. Le sel de potasse a pour formule : $C^2HCl,2SO^2,HO,KO$.

ACIDE MÉTHYL-SULFUREUX. $C^2H^3,2SO^2,2HO$.

La dissolution aqueuse de cet acide est sirupeuse, incristallisable, incolore, inodore; elle brunit et se décompose au-dessus de 130°.

On prépare cette dissolution en décomposant par un courant élec-

trique une dissolution aqueuse de perchlorocarbosulfite de zinc. La liqueur doit être neutre ou légèrement alcaline ; deux lames de zinc amalgamé servent d'électrodes ; le courant doit être maintenu pendant dix heures environ. L'acide méthyl-sulfureux se retire de son sel de zinc comme l'acide précédent.

La substitution de l'hydrogène au chlore qui produit l'acide méthyl-sulfureux peut aussi s'effectuer au moyen d'un amalgame formé de 100 parties de mercure et de 1 partie de potassium qu'on fait agir sur la dissolution du perchlorocarbosulfite de potasse.

Les méthyl-sulfites sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, et cristallisent facilement. Le sel de potasse a pour formule : $C^2H^3,2SO^2,HO,KO$.

COMBINAISON DU CARBONE AVEC LE SÉLÉNIUM.

Le sélénium ne se combine pas directement avec le carbone, même quand on fait passer des vapeurs de sélénium sur du charbon chauffé au rouge blanc.

Lorsqu'on distille un mélange de cyanoferrure de potassium et d'un excès de sélénium, on obtient un produit liquide, incolore, dont l'odeur rappelle celle du sulfure de carbone, et qui a été considéré comme du séléniure de carbone. (Berzelius.)

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE PHOSPHORE.

Dans la préparation du phosphore, une certaine quantité de charbon passe dans le récipient ; la peau de chamois dans laquelle on filtre le phosphore brut retient une matière dont on peut séparer encore du phosphore par une distillation ménagée ; le résidu de cette distillation est un corps solide, d'un jaune orangé foncé, inaltérable à l'air, qui se décompose au rouge en phosphore et en charbon. Ce corps a été regardé comme un phosphure de carbone. (Berzelius).

CYANOGÈNE

ÉQUIVALENT : Cy = C^2Az = 325,00.

C^2	150,00	.....	46,15	.....	4 vol.
Az	175,00	.....	53,85	.....	2 vol.
	325,00		100,00	Éq. en vol.	2 vol.

HISTORIQUE.

La découverte du cyanogène date de 1815 ; elle est due à Gay-Lussac. Cette découverte est considérée à juste titre comme une de celles qui ont exercé le plus d'influence sur les progrès de la chimie. Le cyanogène a fourni en effet le premier exemple d'un *radical composé*, c'est-à-dire d'un corps composé se comportant dans la plupart des réactions comme un corps simple. Bien que formé de deux éléments, le carbone et l'azote, le cyanogène vient se placer par l'ensemble de ses propriétés générales à côté du chlore, du brôme et de l'iode. Le cyanogène peut, comme ces derniers corps, former avec l'hydrogène un hydracide dont l'équivalent est représenté par 4 volumes.

Il s'unit aussi à l'oxygène, et produit des oxacides qui peuvent de même être comparés aux oxacides formés par le chlore, le brôme et l'iode. Semblable aux métalloïdes, il se combine directement avec certains métaux, et donne naissance à des cyanures métalliques.

En résumé, on observe une telle analogie entre les combinaisons du cyanogène et celles des métalloïdes, qu'on aurait pu prendre le cyanogène pour un corps simple, si son mode de formation et sa décomposition dans quelques circonstances n'avaient fait connaître sa véritable nature.

PROPRIÉTÉS.

Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante et caractéristique ; il affecte vivement les yeux. Sa densité est 1,8064.

Le cyanogène se liquéfie à la température ordinaire, sous une pression d'environ 4 atmosphères ou par un froid de — 30°, et produit un liquide incolore dont la densité est 0,9, et le pouvoir réfringent égal à 1,316 ; il n'est pas solidifié par un froid de — 18°. Pour liquéfier facilement le cyanogène,

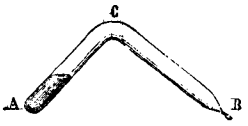


Fig. 455.

on introduit quelques grammes de cyanure de mercure bien desséché dans une des branches d'un petit tube AB courbé qu'on ferme à la lampe aux deux extrémités (*fig.* 455). On chauffe légèrement avec une lampe à alcool la partie du tube où l'on a mis le cyanure, et l'on refroidit l'autre dans un mélange de sel marin et de glace. Au bout de quelques instants, le cyanogène se liquéfie dans la partie froide du tube.

Tension de la vapeur du cyanogène liquide en atmosphères.

Température.	Atmosphères.
— 20°7	1,00
— 20	1,05
— 16	1,45
— 10	1,85
— 5	2,30
— 0	2,70
+ 5	3,20
+ 10	3,80
+ 15	4,40
+ 20	5,00

(M. BUNSEN.)

On obtient le cyanogène à l'état solide en le soumettant à la double influence d'une pression considérable et d'un abaissement de température. Le froid produit par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther détermine la solidification du cyanogène sous la pression ordinaire. (M. BUSSY.)

L'eau dissout environ 4 fois son volume de cyanogène; l'alcool en peut prendre jusqu'à 25 fois son volume. Le cyanogène est soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine.

La dissolution aqueuse de cyanogène se conserve sans altération dans l'obscurité; elle est incolore et ne bleuit que très-légèrement le papier de tournesol rougi; par l'ébullition elle perd le cyanogène qu'elle tient en dissolution. L'odeur caractéristique de cyanogène que possède cette dissolution est détruite par l'addition d'une dissolution de potasse; il s'y forme du cyanate et du cyanure de potassium. En ajoutant ensuite la dissolution d'un sel de fer au maximum ou au minimum et sursaturant par l'acide chlorhydrique étendu, il se forme un précipité de *bleu de Prusse*. Cette dissolution s'altère graduellement à la lumière : elle laisse déposer un coprs brun (*acide azulmique*), dont la composition peut être représentée par du cyanogène et de l'eau; cette substance, soluble dans les alcalis et l'acide acétique, laisse par la calcination du *paracyanogène;* elle pourrait être considérée comme un *hydrate de paracyanogène*. On trouve dans la liqueur du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'urée.

Lorsque la décomposition est complète, ce qui n'arrive qu'au bout d'un temps assez long, l'odeur du cyanogène a totalement disparu. Elle bleuit plus fortement le papier de tournesol rougi; la potasse y fait naître une légère odeur ammoniacale, et l'acide chlorhydrique en dégage de

l'acide cyanhydrique. Une dissolution de chlorure de calcium produit dans ce liquide un précipité d'oxalate de chaux, et une d'azotate d'argent donne un précipité blanc de cyanure d'argent. L'addition d'une dissolution de potasse caustique et d'un sel de fer y produit la même réaction que dans la dissolution non décomposée.

Cette décomposition du cyanogène sous l'influence de l'eau est très-facile à concevoir; il suffit d'examiner les rapports du cyanogène avec les nouveaux produits de cette transformation : l'acide carbonique, l'acide cyanhydrique, l'urée et l'oxalate d'ammoniaque. Le cyanogène contient les éléments de l'oxalate d'ammoniaque moins de l'eau :

$$C^2Az + 4HO = \underbrace{AzH^3,HO,C^2O^3}_{\text{Oxalate d'ammoniaque.}};$$

l'acide oxalique ceux de l'acide carbonique, plus ceux de l'acide formique :

$$\underbrace{2C^2O^3HO}_{\text{Acide oxalique.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}};$$

l'urée, ceux du carbonate d'ammoniaque, moins de l'eau :

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + 2HO = \underbrace{2AzH^3,CO^2}_{\text{Carbonate d'ammoniaq.}};$$

et l'acide cyanhydrique, ceux du formiate d'ammoniaque, moins de l'eau :

$$\underbrace{C^2AzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + 4HO = \underbrace{AzH^3,HO,C^2HO^3}_{\text{Formiate d'ammoniaque.}}.$$

En mettant de côté la substance brune qui est représentée par C^2Az, xHO; nous avons dans le liquide décomposé :

$$4C^2Az + 6HO = C^2H^4Az^2O^2 + 2C^2AzH + 2CO^2$$
$$2C^2Az + 4HO = 2CO^2 + AzH^3 + C^2AzH$$
$$C^2Az + 4HO = C^2O^3,HO + AzH^3.$$

Au contact de l'ammoniaque, le cyanogène éprouve la même décomposition et donne une substance noire identique à la précédente.

Le cyanogène est combustible et brûle avec une flamme pourpre colorée en vert sur les bords ; la partie intérieure, qui est rouge pourpre, est parfaitement séparée de la partie extérieure qui doit sa coloration verdâtre à la présence de l'azote. Cette propriété et l'odeur piquante du cyanogène sont caractéristiques et n'appartiennent à aucun autre gaz. Le mélange gazeux résultant de cette combustion est formé d'azote et d'acide carbonique, par conséquent il précipite l'eau de chaux.

Un mélange de cyanogène et d'oxygène s'enflamme avec détonation sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique.

Le cyanogène et le chlore secs, mélangés et exposés aux rayons solaires, restent sans se combiner, mais si les deux gaz sont humides, il se

produit bientôt une substance d'un aspect huileux mélangée à un corps solide, aromatique, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. (SERULLAS.)

Le cyanogène n'est pas décomposé quand on le fait passer dans un tube de porcelaine chauffé à une température très-élevée. D'après les expériences de Davy, le cyanogène se décompose peu à peu sous l'influence d'une série d'étincelles électriques ; il se dépose du charbon et le gaz ne change pas de volume.

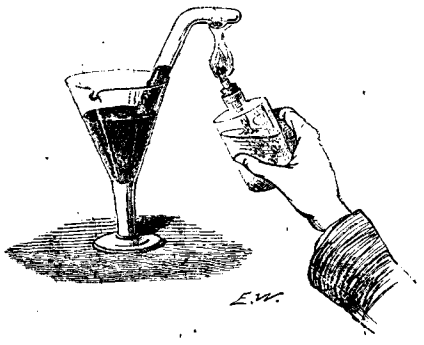


Fig. 456.

Les dissolutions alcalines absorbent rapidement le cyanogène, et produisent un mélange de cyanures et de cyanates alcalins.

Le cyanogène s'unit directement au potassium et au sodium, comme le chlore et l'iode ; cette combinaison s'effectue avec un dégagement de lumière ; l'expérience est facile à faire dans une petite cloche courbe sur le mercure (*fig.* 456). Il suffit d'une faible élévation de température pour que cette combinaison se produise. Les autres cyanures métalliques ne se forment, en général, que par double décomposition, en versant du cyanure de potassium dans une dissolution saline qui contient le métal qu'on veut unir au cyanogène.

Quand on fait passer du cyanogène sur du fer chauffé au rouge blanc,

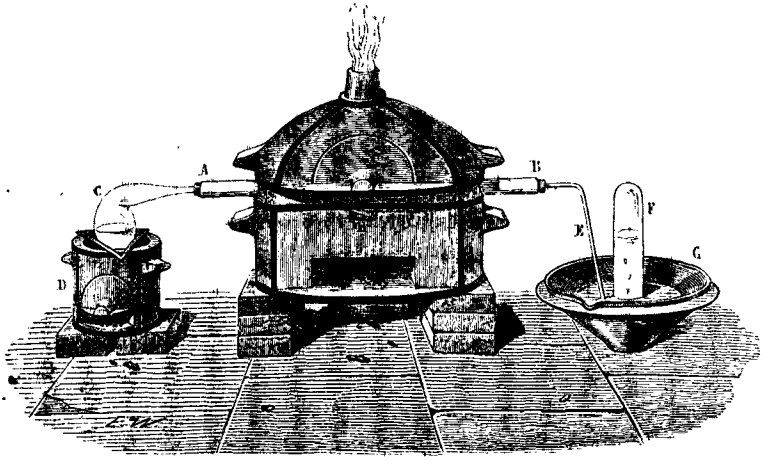


Fig. 457.

ce gaz se décompose en azote qui se dégage et en charbon qui se dépose sur le fer (*fig.* 457). L'expérience est disposée de la manière suivante :

Un tube de porcelaine AB, dans lequel ont été introduits des clous, est placé dans le fourneau à réverbère H; lorsqu'il est porté au rouge blanc, on met quelques charbons dans le fourneau D, pour décomposer le cyanure de mercure placé dans la cornue C, en communication avec le tube AB. Le cyanogène passe sur le fer, et l'azote qui résulte de son dédoublement se rend par le tube E dans l'éprouvette F, renversée sur la terrine G.

L'action directe du cyanogène sur l'acide sulfhydrique donne les deux composés suivants : Cy^2,3HS — Cy,2HS.

Le premier, appelé *acide hydroflavéique*, se présente sous forme de cristaux jaunes qui, chauffés doucement, se subliment en partie, tandis que l'autre noircit; il se dégage du sulfhydrate d'ammoniaque et du charbon se dépose. Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool ; ces dissolutions se décomposent rapidement, même par l'évaporation spontanée. Avec la potasse, elles forment un mélange de cyanure, de sulfure et de sulfocyanure de potassium; elles ne précipitent pas l'acétate de plomb neutre ou basique et donnent avec l'acétate de cuivre un précipité brun qui se décompose rapidement.

Cette première combinaison résulte de l'union de 2 volumes de cyanogène et de 3 volumes d'acide sulfhydrique ; elle a donc pour formule Cy^2,3HS. (GAY-LUSSAC.)

On obtient ce composé en abandonnant dans une cloche sur le mercure les deux gaz humides et mélangés dans les proportions précédentes. On peut aussi faire arriver simultanément du cyanogène et de l'acide sulfhydrique dans de l'eau ou de l'alcool, en ayant soin de maintenir le cyanogène en excès; le produit Cy^2,3HS reste en dissolution.

La seconde combinaison Cy,2HS, désignée sous le nom d'*acide hydrorubéique*, est plus stable que la précédente ; on peut la purifier par cristallisation dans l'alcool bouillant et l'obtenir ainsi en petits cristaux d'un rouge orangé, peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante. Ces cristaux se décomposent en partie quand on les soumet à l'action de la chaleur, dégagent du sulfhydrate d'ammoniaque et laissent un résidu de charbon. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique ou dans la potasse; l'eau et les acides les précipitent de ces dissolutions sans les altérer. La dissolution aqueuse n'a pas de réaction acide ; au bout d'un certain temps elle se dépose et laisse déposer des flocons bruns, en même temps elle prend une odeur d'acide cyanhydrique. En la faisant bouillir avec des acides étendus il se forme des acides oxalique, sulfhydrique, et de l'ammoniaque; mise en ébullition avec de la potasse caustique, elle donne du cyanure et du sulfocyanure de potassium :

$$2C^2AzH^2S^2 + 2KO = \underbrace{KC^2Az}_{\text{Cyanure de potassium.}} + \underbrace{KC^2AzS^2}_{\text{Sulfocyanure de potassium.}} + 2HO.$$

Le composé Cy,2HS se distingue du précédent par son action sur

l'acétate de plomb; il se forme dans ce cas une combinaison représentée par la formule C^2AzHS^2,Pb, dans laquelle 1 équivalent de plomb remplace 1 équivalent d'hydrogène.

On analyse ce composé par la méthode employée pour l'analyse des matières organiques sulfurées.

On le prépare comme le précédent, en maintenant seulement l'acide sulfhydrique en excès. (M. VŒLCKEL.)

ANALYSE.

En introduisant dans un eudiomètre (*fig.* 458) un mélange de cyanogène et d'oxygène en excès, et en y faisant passer une étincelle électrique, on reconnaît que la combustion complète de 1 volume de cyanogène exige 2 volumes d'oxygène. On retrouve en effet après l'absorption de l'excès d'oxygène par le phosphore, 2 volumes d'acide carbonique qui contiennent 2 volumes d'oxygène, et 1 volume d'azote. Or, 2 volumes d'acide carbonique représentent 1 équivalent de carbone, et par hypothèse 2 volumes de vapeur de carbone; 1 volume d'azote correspond à 1/2 équivalent d'azote : 2 volumes de cyanogène sont donc formés de 4 volumes ou 2 équivalents de carbone et de 2 volumes ou 1 équivalent d'azote.

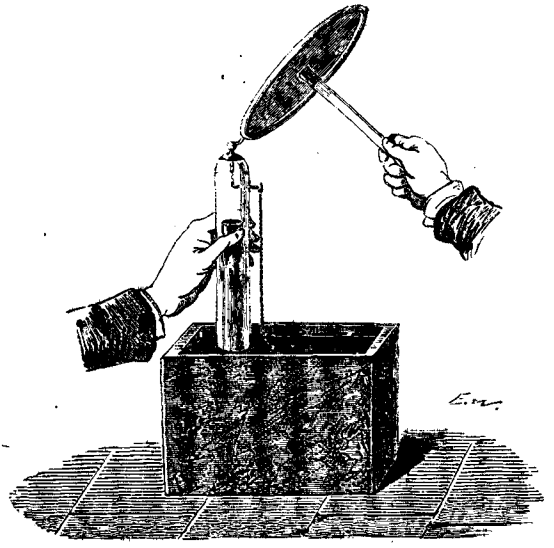


Fig. 458.

2 volumes de cyanogène s'unissent à 1 équivalent de potassium pour former un cyanure, et à 1 équivalent d'hydrogène pour produire l'acide cyanhydrique, et représentent par conséquent 1 équivalent de cyanogène. Nous avons déjà vu que les équivalents du chlore, du brôme et de l'iode correspondent aussi à 2 volumes. Sous ce rapport, le cyanogène se rapproche encore de ces métalloïdes.

La formule C^2Az représente donc 2 volumes ou 1 équivalent de cyanogène : son symbole est Cy. L'équivalent du cyanogène pèse :

2C	=	150
Az	=	175
C^2Az ou Cy	=	325

Cette décomposition peut être vérifiée par le calcul.

En effet, le poids de 2 volumes de vapeur de carbone, augmenté du poids de 1 volume d'azotes représente sensiblement le poids de 1 volume de cyanogène :

0,8283 = 2 fois la densité de la vapeur de carbone;
0,9137 = densité de l'azote.

1,7420 = densité théorique du cyanogène.

La composition du cyanogène peut encore être déduite de la combustion de ce gaz ou du cyanure d'argent par l'oxyde de cuivre; la combustion du cyanure d'argent s'exécute dans l'appareil qui sert à analyser les substances organiques azotées. On trouve ainsi que le cyanogène ne produit pas la plus légère trace d'eau, et que les seuls produits de sa combustion sont de l'acide carbonique et de l'azote; les volumes de ces deux gaz sont dans ce rapport de 2 à 1, qu'on avait déjà trouvé par l'analyse eudiométrique.

PRÉPARATION.

Les cas de formation du cyanogène sont nombreux :

1° Le cyanogène prend naissance toutes les fois qu'on calcine une matière organique azotée avec un carbonate alcalin, et particulièrement avec le carbonate de potasse;

2° Lorsqu'on chauffe des matières azotées avec du potassium (M. LASSAIGNE);

3° Par l'action directe de l'azote ou de l'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse (M. DESFOSSES);

4° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon (SCHÉELE, CLOUET, M. LANGLOIS).

Dans ces diverses circonstances, le cyanogène se trouve à l'état de combinaison. Pour l'obtenir isolé, il faut le retirer de certains cyanures qui se décomposent par la chaleur.

Le cyanure de mercure se prête parfaitement à la préparation du cyanogène; c'est en étudiant l'action de la chaleur sur ce composé que Gay-Lussac a découvert le cyanogène. Pour que ce gaz soit pur, on doit dessécher avec le plus grand soin le cyanure de mercure, et éviter qu'il ne contienne de l'oxyde de mercure. Lorsque le cyanure est humide, le cyanogène est toujours accompagné de carbonate et de cyanhydrate d'ammoniaque; si le cyanure est mêlé d'oxyde de mercure, le cyanogène contient de l'azote et de l'acide carbonique.

L'opération se fait dans une petite cornue de verre (*fig.* 459) à laquelle est adapté un tube qui se rend sous une éprouvette placée sur la cuve à mercure; le cyanogène est trop soluble pour qu'on le recueille sur l'eau.

A une température de 300° environ, le cyanure de mercure se dédouble en mercure et en cyanogène. Il se forme toujours dans cette décom-

position une petite quantité d'une matière noire, pulvérulente, que l'on a prise pendant longtemps pour du charbon, mais qui présente, comme

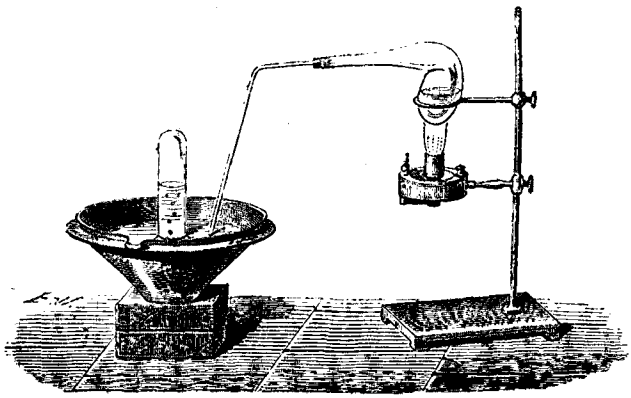


Fig. 459.

l'a observé, le premier, M. Johnston, la même composition que le cyanogène. Cette matière, mal connue encore aujourd'hui, a été appelée *paracyanogène.*

On peut aussi préparer le cyanogène pur en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 2 parties de ferrocyanure de potassium et de 3 parties de bichlorure de mercure ; il se produit dans cette réaction, d'abord du cyanure de mercure qui, sous l'influence de la chaleur, dégage du cyanogène. (M. Kemp.) Mais le cyanure de fer qui est un des produits de cette décomposition, dégage de l'azote qui se mêle au cyanure, aussi il est préférable de remplacer le ferrocyanure de potassium par du cyanure de potassium. (Berzelius.)

Avant de parler des combinaisons que le cyanogène forme avec les autres corps, nous donnerons les principales propriétés du composé qui a reçu le nom de *paracyanogène.*

PARACYANOGÈNE.

Le paracyanogène est une poudre noire, amorphe, floconneuse, insipide, inodore, insoluble dans l'eau ; il n'est pas volatil ; une température blanche le décompose en azote et en carbone. Il brûle avec difficulté au contact de l'air. Lorsqu'on le décompose par l'oxyde de cuivre, il donne, comme le cyanogène, 2 volumes d'acide carbonique pour 1 volume d'azote : le paracyanogène est donc isomérique avec le cyanogène.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés dissolvent le paracyanogène qui se précipite sans altération quand on ajoute de l'eau à ces dissolutions. L'acide azotique le dissout également, excepté quand on l'a

préparé avec le cyanure de mercure ou le cyanure d'argent. Les alcalis libres ou carbonatés forment avec lui des composés mal connus. Le paracyanogène calciné dans un courant d'hydrogène donne de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque. Le chlore le transforme, à l'aide de la chaleur, en chlorure de cyanogène solide. Le soufre ne réagit pas sur le paracyanogène. (M. DELBRUCK.)

Chauffé dans un gaz qui est sans action sur lui, tel que l'azote ou l'acide carbonique, le paracyanogène se transforme complétement en cyanogène sans laisser de résidu de charbon. Le paracyanogène ne se dissout pas dans une dissolution de potasse, même par l'ébullition; mais fondu avec l'hydrate de potasse, il se dissout en donnant une masse brune dont la dissolution aqueuse ne contient que des traces de cyanure de potassium; elle donne une liqueur fluorescente d'un bleu foncé, ce qui paraît être une des propriétés les plus caractéristiques du paracyanogène. (M. H. ROSE.)

Le phénomène d'incandescence que présentent certains cyanures simples ou doubles, quand on les chauffe, paraît dû à la formation de *paracyanures :* le cyanure d'argent, au moment où il manifeste ce phénomène, perd la moitié du cyanogène qu'il contient, tandis que l'autre moitié reste unie à l'argent en subissant une modification isomérique qui la fait passer à l'état de paracyanogène.

Le paracyanure d'argent peut être maintenu à une température élevée sans se décomposer. On peut en retirer le paracyanogène en le traitant par l'acide azotique qui dissout la plus grande partie de l'argent. Le résidu brun est lavé avec soin; on le dissout ensuite dans l'acide sulfurique concentré et l'on précipite la dissolution par l'eau; le dépôt brun ainsi obtenu est lavé avec soin jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'argent.

Le gaz qui se dégage pendant la transformation du cyanure d'argent paraît être différent du cyanogène ordinaire, bien qu'il ait la même densité et la même composition. Il possède une odeur irritante, autre que celle du cyanogène; il se liquéfie à — 4° sous la pression ordinaire. Il se dissout facilement dans l'eau ou dans une dissolution de potasse et donne presque immédiatement un dépôt brun de paracyanogène. (M. H. THAULOW.)

La matière noire que laisse déposer une dissolution alcoolique de cyanogène exposée à la lumière, et celle qui provient de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique, se transforment en paracyanogène pur, lorsqu'on les porte graduellement à une température d'un rouge sombre. (M. JOHNSTON.)

Lorsqu'on soumet une dissolution de cyanure de potassium à l'action d'un courant de chlore, la liqueur s'échauffe jusque vers 90°, se colore fortement en rouge et laisse déposer par le refroidissement du paracyanogène sous la forme d'une poudre noire. Le brôme et l'iode agissent comme le chlore. (M. SPENCER.)

On a indiqué le procédé suivant pour obtenir le paracyanogène : on introduit du cyanure de mercure dans un tube de fer dont une extrémité est fermée, tandis que l'autre porte un tube étroit que l'on remplit de plâtre gâché très-clair. On chauffe lentement ce tube jusqu'au rouge obscur. Les vapeurs de mercure s'échappent peu à peu à travers le plâtre ; le cyanogène, se formant sous une forte pression, se transforme en grande partie en paracyanogène. (M. Brown.)

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cyanogène produit, en se combinant avec l'oxygène, trois acides, qui présentent en centièmes la même composition, et qui ne diffèrent entre eux que par leurs équivalents :

Acide cyanique. . .	CyO,HO	*Cyanates.* . .	MO,CyO.
Acide fulminique. .	$Cy^2O^2,2HO$.	*Fulminates.* .	$(MO)^2,Cy^2O^2$.
Acide cyanurique. .	$Cy^3O^3,3HO$.	*Cyanurates.* .	$(MO)^3,Cy^3O^3$.

L'acide cyanique est donc un acide *monobasique,* l'acide fulminique est *bibasique*, et l'acide cyanurique est *tribasique.*

Quand on traite le paracyanogène par l'acide azotique bouillant, on obtient une dissolution jaune, de laquelle l'eau sépare un corps pulvérulent, jaune, insipide, rougissant le tournesol, formant avec les bases des sels particuliers. La composition de ce corps est représentée par Cy^4O. (M. Johnston.)

ACIDE CYANIQUE. CyO,HO.

Cy.....	325,00	.....	76,47
O.....	100,00	.....	23,53
	425,00		100,00

Cet acide a été entrevu par Vauquelin, en 1818 ; M. Wœhler en a fixé la composition et en a fait connaître les principales propriétés en 1822.

PROPRIÉTÉS.

L'acide cyanique est liquide, incolore, très-fluide ; son odeur est piquante et excite le larmoiement. Il est très-corrosif et produit sur l'épiderme une forte brûlure. Sa réaction est fortement acide ; son point d'ébullition est peu élevé. Il n'est pas inflammable.

L'acide cyanique n'est stable qu'à des températures très-basses. Lorsqu'on le maintient à quelques degrés au-dessus de 0°, il fait entendre une série de détonations, subit une modification isomérique et se trans-

forme en un corps blanc qui a été nommé *acide cyanurique insoluble*, ou *cyamélide*. Ce composé se produit aussi quand on chauffe modérément un mélange formé de parties égales de cyanate de potasse et d'acide oxalique cristallisé, ou quand on décompose les cyanates par l'acide chlorhydrique concentré. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés et dans l'eau régale. L'acide sulfurique forme avec lui du sulfate d'ammoniaque et de l'acide carbonique. Avec les alcalis, il donne des cyanurates mêlés de cyanates.

L'acide cyanique est transformé par l'eau en bicarbonate d'ammoniaque :

$$C^2Az,O + 4HO = AzH^3,HO,2CO^2.$$

Si l'acide cyanique est en excès, il peut se produire dans cette réaction de l'urée, composé qui renferme les éléments de l'acide cyanique hydraté et de l'ammoniaque :

$$\underbrace{AzH^3,HO,C^2AzO}_{\text{Cyanate d'ammoniaq.}} = \underbrace{C^2Az^2H^4O^2}_{\text{Urée.}}.$$

(M. Wœhler.)

On se rend facilement compte de la production de l'urée, en admettant qu'une partie de l'acide cyanique se décompose pour former du bicarbonate d'ammoniaque, et que l'acide non décomposé déplace l'acide carbonique du carbonate et forme de l'urée.

L'action de l'eau sur l'acide cyanique empêche de préparer cet acide en décomposant un cyanate par un acide énergique ; on n'obtient ainsi qu'une faible quantité d'acide cyanique ; la plus grande partie se transforme en carbonate d'ammoniaque.

On connaît une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique hydraté, représentée par la formule HCl,CyO,HO. Ce composé est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur qui rappelle à la fois l'odeur de l'acide chlorhydrique et celle de l'acide cyanique. Il se décompose promptement à l'air humide et au contact de l'eau en dégageant de l'acide carbonique et en produisant du chlorhydrate d'ammoniaque. L'alcool forme avec lui de l'éther cyanurique, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. La chaleur le décompose en acide chlorhydrique et en acide cyanurique. A la température ordinaire, il se transforme spontanément en un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'acide cyanurique, en dégageant de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

On obtient cette combinaison en faisant passer de l'acide chlorhydrique sec sur du cyanate de potasse ou du cyanate d'argent. La réaction se détermine avec dégagement de chaleur. Il faut avoir soin que la température ne s'élève pas assez pour décomposer ce produit. Toutefois on obtient toujours de l'acide cyanurique mêlé avec le résidu de cyanure de potassium qui reste dans le tube. (M. Wœhler.)

PRÉPARATION.

L'acide cyanique prend naissance dans l'action du cyanogène sur les alcalis.

$$2Cy + 2KO = KCy + KO,CyO.$$

Il se produit aussi lorsqu'on chauffe au rouge un carbonate alcalin dans un courant de cyanogène, ou quand on soumet à l'action de la chaleur un mélange de carbonate de potasse et de cyanure de mercure. On obtient ainsi des mélanges de cyanure et de cyanate alcalins.

L'acide cyanique se forme encore lorsqu'on soumet un cyanure alcalin, le cyanure de potassium, par exemple, à l'action de l'oxygène ou à celle d'un oxyde qui cède facilement son oxygène, tel que l'acide plombique, l'oxyde de mercure, le peroxyde de manganèse. Dans ces deux cas, l'acide cyanique forme un cyanate alcalin ; on ne peut le dégager de cette combinaison au moyen d'un acide, parce qu'il se transforme en carbonate d'ammoniaque comme on l'a vu précédemment.

L'acide cyanique se dégage à l'état de liberté quand on chauffe un mélange d'acide urique et d'oxyde de mercure ou de chlorate de potasse en grand excès :

$$C^{10}Az^4H^4O^6 + 6O = 4(CyO,HO) + 2CO^2.$$

Lorsqu'un mélange d'urée et d'acide phosphorique anhydre est soumis à l'influence de la chaleur, il se dégage de l'acide cyanique qui peut être condensé dans un récipient refroidi. On mélange dans un ballon des quantités équivalentes d'urée et d'acide phosphorique anhydre, et, après avoir mis le ballon en communication avec plusieurs tubes en U placés dans des mélanges réfrigérants, on chauffe doucement. Vers 40° la réaction commence ordinairement, et la température s'élève rapidement à 130 ou 150°. De l'acide cyanique se condense dans le premier tube, de la cyamélide dans le second. Une certaine quantité d'acide carbonique se dégage, emportant des vapeurs piquantes d'acide cyanique.

Deux réactions distinctes s'accomplissent au contact de l'urée et de l'acide phosphorique anhydre. La première donne naissance à de l'ammoniaque qui reste unie à l'acide phosphorique et à de l'acide cyanique qui se dégage :

$$\underbrace{C^2Az^2H^4O^2}_{\text{Urée.}} = AzH^3 + C^2AzO + HO.$$

Il se forme en même temps, comme produit accessoire, une petite quantité d'une substance cristallisable en prismes soyeux, plus soluble dans l'eau que l'acide cyanurique et ne renfermant pas d'eau de cristallisation comme cet acide.

La seconde réaction donne lieu à la formation de l'eau et à des corps appartenant au groupe de la *cyanamine*.

$$\underbrace{C^2Az^2H^4O^2}_{\text{Urée.}} = \underbrace{AzH^2Cy}_{\text{Cyanamine.}} + 2HO.$$

Parmi ces corps se trouve l'ammélide qui a été signalée par Gerhardt comme produit de la décomposition de l'urée.

$$\underbrace{3(C^2Az^2H^4O^2)}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^6Az^4H^4O^4}_{\text{Ammélide.}} + 2(AzH^3) + 2HO.$$

(M. Weltzien.)

On obtient l'acide cyanique pur en distillant dans une cornue de verre de l'urée ou de l'acide cyanurique; ce dernier acide éprouve une transformation isomérique par l'action de la chaleur :

$$Cy^3O^3,3HO = 3(CyO,HO).$$

(M. Wœlher.)

On voit que 1 équivalent d'acide cyanurique se transforme, par la distillation, en 3 équivalents d'acide cyanique. Pour éviter cette transformation, qui se produit souvent à la température ordinaire, le ballon de verre dans lequel l'acide cyanique se condense doit être maintenu dans un mélange réfrigérant.

ACIDE FULMINIQUE. $Cy^2O^2,2HO$.

Cy^2.....	650,00	.....	76,47
O^2.....	200,00	.....	23,53
	850,00		100,00

On n'a pu jusqu'à présent isoler l'acide fulminique ; on ne connaît cet acide qu'en combinaison avec les bases.

Gay-Lussac et M. Liebig ont établi la véritable constitution de l'acide fulminique en analysant les fulminates, et particulièrement le fulminate d'argent. Les fulminates d'argent et de mercure résultent de l'action de l'alcool sur les dissolutions de ces deux métaux dans l'acide azotique. Voy. *Argent* et *Mercure*.)

ACIDE CYANURIQUE : $Cy^3O^3,3HO$.

Cy^3.....	975,80	.....	76,47
O^3.....	300,00	.....	23,53
	1275,00		100,00

HISTORIQUE.

Cet acide a été observé d'abord par Schéele, sous le nom d'acide *pyro-urique;* il l'obtint par l'action de la chaleur sur l'acide urique ; il a été étudié particulièrement par MM. Liebig et Wœhler.

PROPRIÉTÉS.

L'acide cyanurique est incolore et inodore, presque insipide, peu soluble dans l'eau froide ; l'alcool bouillant le dissout en l'abandonnant sous forme de petits grains par le refroidissement. Il rougit le tournesol. Il existe à l'état anhydre et à l'état hydraté. Quand on le soumet à l'action de la chaleur, une partie se sublime sans altération et se condense sous la forme d'aiguilles blanches et brillantes ; le reste se transforme en acide cyanique.

L'acide cyanurique hydraté cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale. Lorsqu'il est anhydre, il affecte la forme d'octaèdres réguliers.

L'acide cyanurique se dissout dans les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique concentrés, sans éprouver d'altération. L'eau le précipite de ces dissolutions. Cette propriété est mise à profit pour purifier l'acide cyanurique.

Il produit dans une dissolution de cuivre ammoniacale un précipité violet, insoluble dans l'eau froide ; cette réaction est un caractère distinctif de l'acide cyanurique.

PRÉPARATION.

On prépare ordinairement l'acide cyanurique en soumettant l'urée à l'action de la chaleur ; ce composé se dédouble en acide cyanurique et en ammoniaque.

$$\underbrace{3(C^2Az^2H^4O^2)}_{\text{Urée.}} = Cy^3O^3,3HO + 3AzH^3.$$

(M. WOEHLER.)

On chauffe l'urée avec précaution ; elle entre d'abord en fusion, puis dégage de l'ammoniaque et laisse dans la cornue un résidu qui acquiert d'abord une consistance pâteuse, et se solidifie ensuite complétement. Ce résidu est de l'acide cyanurique. On doit alors arrêter la distillation, pour éviter la transformation de l'acide cyanurique en acide cyanique.

On trouve toujours dans le col de la cornue des cristaux d'urée, qui ne proviennent pas de la distillation de cette substance, mais qui se sont formés par l'action de l'ammoniaque sur l'acide cyanique produit par l'action de la chaleur sur l'acide cyanurique.

L'acide cyanurique que l'on obtient ainsi présente une teinte grise et n'est pas complétement pur. On le purifie en le faisant dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, et en ajoutant dans la dissolution de petites quantités d'acide azotique qui détruisent la matière colorante. On obtient alors, en précipitant cette liqueur par l'eau, de l'acide cyanurique sous la forme d'une poudre cristalline parfaitement blanche.

L'acide cyanurique se forme aussi dans l'action de l'eau sur le chlorure de cyanogène solide.

On prépare facilement l'acide cyanurique en traitant par un courant de chlore sec de l'urée maintenue en fusion ; il se produit de l'azote, de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide cyanurique.

$$\underbrace{3(C^2Az^2H^4O^2)}_{\text{Urée.}} + 3Cl = Az + HCl + 2(AzH^3,HCl) + Cy^3O^3,3HO.$$

(M. WURTZ.)

On enlève aisément le chlorhydrate d'ammoniaque par un lavage à l'eau froide.

Le chlorhydrate d'urée chauffé au bain d'huile à 145°, donne aussi de l'acide cyanurique ; la réaction est excessivement vive ; la température s'élève à 200°, même quand la cornue est retirée du bain ; il se forme en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque. Le résidu, dissous dans l'eau bouillante, laisse déposer, par le refroidissement, de magnifiques cristaux incolores d'acide cyanurique, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque reste dans les eaux mères. Il ne faut pas, en chauffant le chlorhydrate d'urée, dépasser la température de 145°, car à 320°, il se transforme en cyamélide ou acide cyanurique insoluble. (M. DE VRY.)

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE CYANHYDRIQUE. $HCy = HC^2Az$.

H.....	12,50	.....	3,70	.....	2 vol.
Cy.....	325,00	.....	96,30	.....	2 vol.
	337,50		100,00	Éq. en vol.	4 vol.

HISTORIQUE.

Le cyanogène, de même que le chlore, le brôme et l'iode, ne se combine avec l'hydrogène qu'en une seule proportion, et forme l'hydracide connu sous les noms d'*acide cyanhydrique*, *acide hydrocyanique*, *acide prussique*.

L'acide cyanhydrique a été découvert par Schéele en 1782, et étudié plus tard par Berthollet, Proust et Ittner, puis par Gay-Lussac, qui, le premier, en 1811, l'a fait connaître à l'état de pureté.

L'acide cyanhydrique était probablement connu des prêtres de l'Égypte, qui l'employaient pour faire périr les initiés qui avaient trahi les secrets de l'art sacré. Ils le préparaient sans doute avec les feuilles et les fleurs du pêcher. (M. HŒFER.)

PROPRIÉTÉS.

L'acide cyanhydrique est liquide, incolore, d'une densité égale à 0,697 à 18°. Il est soluble, en toutes proportions, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse étendue possède une saveur amère et une odeur qui rappelle celle des amandes amères, sans cependant en avoir la suavité.

Cette odeur disparaît complétement par l'addition d'hydrates alcalins ; lorsque cette addition est faite dans la dissolution alcoolique d'acide cyanhydrique, l'odeur de l'alcool, qui était masquée, se fait bientôt sentir. Les carbonates alcalins ne font pas disparaître l'odeur de l'acide cyanhydrique ; cet acide est si faible, qu'il ne peut chasser l'acide carbonique de ses combinaisons ; si, après avoir ajouté un excès de carbonate alcalin, on évapore la dissolution, on ne trouve dans le résidu que des traces du cyanure de la base employée, l'acide cyanhydrique a été complétement volatilisé ; si à la place d'un carbonate on met un borate, le résidu ne contient pas du tout de cyanure.

L'acide cyanhydrique bout à 26°,5. Sa densité de vapeur est 0,9456. Un froid de — 15° le solidifie. Quand on accélère l'évaporation de l'acide cyanhydrique liquide, une partie se solidifie et cristallise.

L'acide cyanhydrique est inflammable et brûle à la manière de l'alcool, avec une flamme jaune à reflets bleuâtres.

Abandonné à lui-même dans un flacon ouvert ou fermé, l'acide cyanhydrique éprouve une décomposition spontanée, se colore en noir et se change en une masse solide qui contient du paracyanogène, et dont la nature est imparfaitement connue.

Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore s'empare de l'hydrogène de l'acide cyanhydrique, et forme du chlorure de cyanogène solide.

Le soufre chauffé dans la vapeur d'acide cyanhydrique se combine avec cet acide en formant un composé particulier, soluble dans l'eau et susceptible de se combiner avec les bases. Le phosphore est sans action sur l'acide cyanhydrique.

L'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau décompose l'acide cyanhydrique ; lorsqu'on mêle ces deux acides, il se produit une élévation considérable de température, et au bout de quelques heures on trouve dans la liqueur des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette décomposition s'accélère surtout lorsqu'on chauffe légèrement le mélange : l'acide cyanhydrique, en présence de l'eau que contient l'acide chlorhydrique, se dédouble en ammoniaque et en acide formique :

$$\underbrace{HC^2Az}_{\text{A. cyanhydrique.}} + 4HO = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{A. formique.}}.$$

Le formiate d'ammoniaque se décompose vers 200° en eau et en acide cyanhydrique :

$$AzH^3,HO,C^2HO^3 = HC^2Az + 4HO$$

La transformation facile de l'acide cyanhydrique en ammoniaque et en acide formique fait comprendre pourquoi on n'obtient souvent que de petites quantités d'acide cyanhydrique lorsqu'on traite le cyanure de mercure par un excès considérable d'acide chlorhydrique. On conçoit même qu'il puisse arriver que l'acide chlorhydrique et le cyanure de mercure, en réagissant l'un sur l'autre, produisent seulement de l'acide formique et du chlorure double de mercure et d'ammonium sans former d'acide cyanhydrique. (PELOUZE.) L'acide sulfurique décompose l'acide cyanhydrique d'une manière analogue en formant du sulfate d'ammoniaque et de l'acide formique qui se change en oxyde de carbone et en eau sous l'influence d'un excès d'acide sulfurique concentré.

Quand on fait agir un courant de chlore sur l'acide cyanhydrique aqueux, on obtient un liquide volatil qui est mêlé d'acides chlorhydrique et cyanhydrique, dont on le débarrasse en l'agitant avec de l'eau. On le purifie par une nouvelle distillation, en faisant passer ses vapeurs sur du chlorure de calcium. Le produit ainsi purifié est incolore, d'une odeur très-irritante. Il est très-peu soluble dans l'eau ; sa dissolution précipite l'azotate d'argent. Il bout à + 20°. Il est combustible et brûle avec une flamme violette.

La composition de ce corps est représentée par $C^6Az^3HCl^3$; il a été appelé *chlorhydrure de cyanogène*. L'action du chlore sec le transforme en acide chlorhydrique et en chlorure de cyanogène solide :

$$C^6Az^3HCl^3 + 2Cl = C^6Az^3Cl^3 + HCl.$$

Avec l'oxyde de mercure, il produit du chlorure de cyanogène liquide, dont il ne diffère que par 1 équivalent d'acide cyanhydrique :

$$C^6Az^3HCl + HgO = C^4Az^2Cl^2 + C^2AzHg + HO.$$

On mêle l'oxyde de mercure avec du chlorure de calcium, pour que l'action ne soit pas trop vive. (M. WURTZ.)

L'acide cyanhydrique à l'état libre peut être reconnu par son odeur caractéristique, et mieux encore par les réactions suivantes :

L'azotate d'argent produit à l'instant même dans une dissolution d'acide cyanhydrique un précipité blanc de cyanure d'argent, insoluble dans l'acide azotique étendu; l'acide chlorhydrique le décompose et le transforme en chlorure d'argent.

L'acide cyanhydrique réduit immédiatement l'azotate de protoxyde de mercure; il se précipite du mercure métallique, et il reste en dissolution du cyanure de mercure.

Les dissolutions de bichlorure de mercure et d'azotate de bioxyde de mercure ne produisent pas de précipité; l'odeur de l'acide cyanhydrique libre disparaît cependant par l'action de ces réactifs.

L'acide cyanhydrique forme, dans une dissolution d'acétate de bioxyde de cuivre, un précipité de cyanure de cuivre vert jaunâtre sale, mais qui devient blanc au bout de quelque temps; du cyanogène s'est dégagé et le bicyanure de cuivre s'est transformé en protocyanure.

Si dans un liquide contenant une faible quantité d'acide cyanhydrique, on ajoute quelques gouttes d'une dissolution de potasse caustique, puis une de sulfate de cuivre, il se forme un précipité qui renferme à la fois du cyanure et de l'oxyde de cuivre; en ajoutant de l'acide chlorhydrique, l'oxyde se dissout, tandis que le cyanure reste sous la forme d'une poudre blanche. Cette réaction peut servir à découvrir jusqu'à 1/20000 d'acide cyanhydrique. (LASSAIGNE.)

Il faut remarquer toutefois que l'acide iodhydrique donne également un iodure de cuivre blanc par la même réaction. (GERHARDT.)

Quelques gouttes d'acide cyanhydrique assez étendu d'eau pour ne plus donner de bleu de Prusse par l'addition des sels de fer, produisent, quand le liquide est chauffé, sur un verre de montre, avec une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque, jusqu'à décoloration du mélange, une liqueur contenant assez de sulfocyanure pour faire naître avec les sels de fer une coloration rouge intense, et avec les sels de cuivre en présence de l'acide sulfureux, un précipité blanc de sulfocyanure de cuivre.

(M. J. LIEBIG.)

Les sels de protoxyde et de sesqui-oxyde de fer ne modifient pas l'acide cyanhydrique libre. Si cependant un mélange de ces sels est traité par un oxyde alcalin à l'état de carbonate, ou mieux à l'état d'hydrate, il se forme dans tous les cas un précipité rose. Lorsque le sel employé est un sel de sesqui-oxyde de fer, complétement exempt de protoxyde, il se produit, par l'addition de l'oxyde alcalin, un précipité rouge brun de sesqui-oxyde de fer entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. En employant une dissolution de protoxyde de fer mélangé à un peu de sesqui-oxyde, on obtient un précipité verdâtre ou noir de protoxyde de fer; un excès d'acide chlorhydrique étendu dissout les deux oxydes de fer, et il apparaît un précipité de bleu de Prusse qui reste longtemps en suspension avant de se déposer. Si la dissolution de fer est en excès, le précipité de bleu de Prusse a une teinte verdâtre; au contraire, lorsque l'acide cyanhydrique est en plus grande quantité, le précipité est d'un bleu foncé pur.

Cette méthode est la meilleure de toutes et la plus sûre pour découvrir l'acide cyanhydrique. En effet, le précipité de bleu de Prusse ainsi obtenu ne peut être confondu avec aucun autre, à cause de sa couleur caractéristique et de son insolubilité dans les acides étendus. Il est très-facile, par ce procédé, de reconnaître l'acide cyanhydrique dans les eaux distillées de laurier-cerise, d'amandes amères, etc.

Nous ferons remarquer que l'odeur particulière à ces eaux n'étant pas due seulement à la présence de l'acide cyanhydrique, elle ne disparaît pas par l'addition de l'hydrate de potasse, et qu'une eau ditillée dont l'acide

cyanhydrique a été complétement enlevé possède encore une odeur prussique caractéristique, mais ne donne pas un précipité de bleu de Prusse lorsqu'elle est traitée par un sel de fer, comme dans la réaction précédente : l'odeur n'est donc pas un caractère suffisant pour constater la présence de l'acide cyanhydrique dans une eau distillée.

L'acide cyanhydrique est un des poisons les plus actifs et les plus subtils que l'on connaisse.

Voici en quels termes le savant physiologiste Magendie décrit les propriétés toxiques de cet hydracide :

« L'extrémité d'un tube de verre trempée légèrement dans un flacon « contenant quelques gouttes d'acide cyanhydrique pur, fut transportée « immédiatement dans la gueule d'un chien vigoureux : à peine le tube « avait-il touché la langue que l'animal fit deux ou trois grandes aspira- « tions précipitées et tomba raide mort. Il fut impossible de trouver « dans ses organes locomoteurs aucune trace d'irritabilité.

« Dans une autre expérience, quelques atomes d'acide ayant été appli- « qués sur l'œil d'un chien, les effets furent presque aussi soudains que « les précédents, et d'ailleurs semblables.

« Une goutte d'acide étendue de quatre gouttes d'alcool, ayant été « injectée dans la veine jugulaire d'un troisième chien, l'animal, *à « l'instant même tomba mort, comme s'il eût été frappé d'un boulet ou de « la foudre.*

« En un mot, l'acide cyanhydrique est, sans aucun doute, de tous les « poisons connus, le plus actif et le plus promptement mortel ; sa puis- « sante influence délétère nous permet de croire ce que les historiens « rapportent du coupable talent de Locuste, et rend moins extraordi- « naires ces empoisonnements subits, si communs dans les annales de « l'Italie. »

Le contre-poison de l'acide cyanhydrique est le chlore, qui le décompose, ou l'ammoniaque, qui forme avec lui du cyanhydrate d'ammoniaque un peu moins vénéneux que l'acide libre; il est rare toutefois que ces deux réactifs puissent être administrés à temps pour paralyser l'action si rapide de l'acide cyanhydrique sur l'économie animale.

Fig. 460.

ANALYSE.

Lorsqu'on chauffe du potassium dans une cloche courbe (*fig.* 460) qui contient de l'acide cyanhydrique gazeux, on reconnaît que ce métal se combine avec le cyanogène contenu dans l'acide

cyanhydrique pour former du cyanure de potassium, et que le volume diminue de moitié; le résidu est de l'hydrogène pur.

Si l'on ajoute à la demi-densité de l'hydrogène la demi-densité du cyanogène, on obtient un nombre qui représente sensiblement la densité de vapeur de l'acide cyanhydrique :

$$\begin{aligned} 0{,}0346 &= \tfrac{1}{2} \text{ densité de l'hydrogène;} \\ 0{,}8710 &= \tfrac{1}{2} \text{ densité du cyanogène;} \\ \hline 0{,}9056 &= \text{densité théorique de la vapeur d'acide cyanhydrique.} \end{aligned}$$

Donc 1 volume d'acide cyanhydrique est formé de 1/2 volume d'hydrogène et de 1/2 volume de cyanogène; comme la quantité d'acide cyanhydrique qui se combine avec 4 volumes ou 1 équivalent d'ammoniaque est 4 volumes, 1 équivalent d'acide cyanhydrique est représenté par 4 volumes, ce qui correspond à la formule HCy.

On voit que la composition de cet acide est tout à fait analogue à celle des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

On détermine les quantités de carbone, d'hydrogène et d'azote que contient l'acide cyanhydrique, en décomposant cet acide par les méthodes qui sont employées pour l'analyse des substances organiques azotées.

PRÉPARATION.

L'acide cyanhydrique existe dans l'eau que l'on distille avec les feuilles et les fleurs de plusieurs fruits à noyaux; l'eau distillée de laurier-cerise et d'amandes amères en contient une petite quantité.

On produit l'acide cyanhydrique d'une manière générale en décomposant un cyanure par un oxacide hydraté ou par un hydracide. Schéele préparait l'acide cyanhydrique en traitant par l'acide sulfurique étendu un mélange de limaille de fer et de cyanure de mercure.

Lorsqu'on se propose de préparer de l'acide cyanhydrique étendu, on traite par l'acide sulfhydrique une dissolution de cyanure de mercure :

$$HgCy + HS = HgS + HCy.$$

L'excès d'acide sulfhydrique est enlevé au moyen du carbonate de plomb, avec lequel il forme du sulfure de plomb insoluble.

Ce procédé permet de calculer avec précision le degré de concentration de l'acide cyanhydrique, et sert souvent pour préparer l'*acide prussique médicinal.*

On prépare quelquefois l'acide cyanhydrique aqueux en faisant bouillir un mélange de cyanoferrure de potassium, ou mieux de cyanure de potassium et d'acide sulfurique affaibli dans un flacon *a* (*fig.* 461), et recevant dans le flacon *c*, contenant de l'eau, le produit de cette réaction, qui s'est condensé en traversant le réfrigérant de Liebig *b*. L'acide cyanhydrique peut être concentré ensuite par la distillation. Ce dernier

procédé est également employé lorsqu'on veut préparer le cyanure de mercure en traitant l'oxyde de mercure par l'acide cyanhydrique.

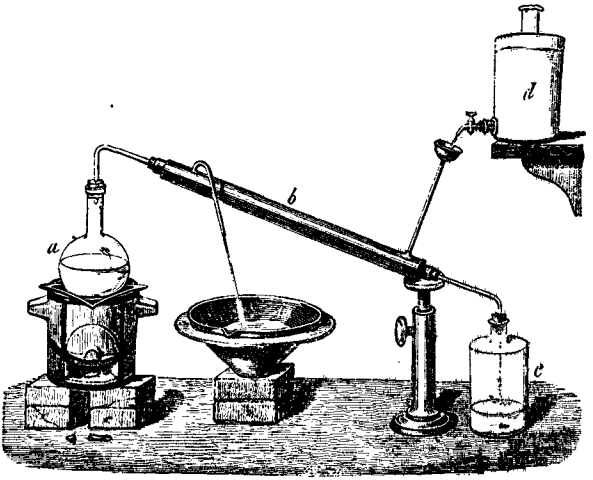


Fig. 461.

On peut l'appliquer à la préparation de l'acide prussique médicinal. (M. Wackenroder, M. Persina.)

L'acide cyanhydrique anhydre s'obtient en décomposant le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique fumant ou légèrement étendu d'eau ; il se forme de l'acide cyanhydrique et du chlorure de mercure :

$$HgCy + HCl = HCy + HgCl.$$

On introduit dans un ballon de verre A (*fig.* 462) 100 grammes environ

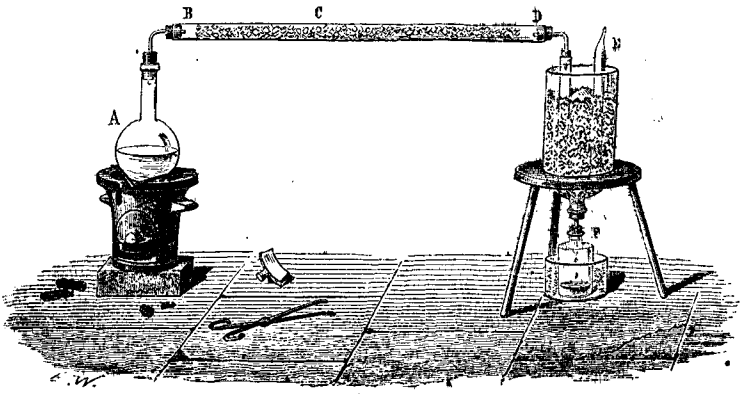


Fig. 462.

de cyanure de mercure, et 100 grammes d'acide chlorhydrique fumant.

Le ballon communique au moyen d'un tube courbé à angle droit avec un large tube de verre, qui contient de B en C du marbre, et de C en D du chlorure de calcium.

Le marbre, sur lequel l'acide cyanhydrique est sans action, est destiné à retenir les vapeurs d'acide chlorhydrique qui sont entraînées, et le chlorure de calcium dessèche l'acide cyanhydrique.

Les vapeurs se condensent dans le tube E qui plonge dans un mélange réfrigérant; l'acide cyanhydrique liquide passe ensuite dans le flacon F. Il suffit de mettre quelques charbons sous le ballon A pour déterminer la réaction. Il arrive souvent qu'une partie de l'acide cyanhydrique se condense dans le tube BD; alors on chauffe légèrement ce tube avec quelques charbons pour volatiliser l'acide et le faire passer dans le tube condensateur.

L'appareil doit être monté avec soin, à cause du danger que les plus légères fuites présenteraient pour l'opérateur.

L'acide cyanhydrique anhydre peut être obtenu en distillant ensemble 10 parties de ferrocyanure de potassium, 5 parties d'acide sulfurique concentré et 14 parties d'eau. On dispose l'expérience comme dans la réaction précédente. (M. WOEHLER.)

On peut aussi obtenir de l'acide cyanhydrique anhydre en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique sec dans un tube rempli de cyanure de mercure; on a soin dans ce cas d'arrêter l'opération quand la décom-

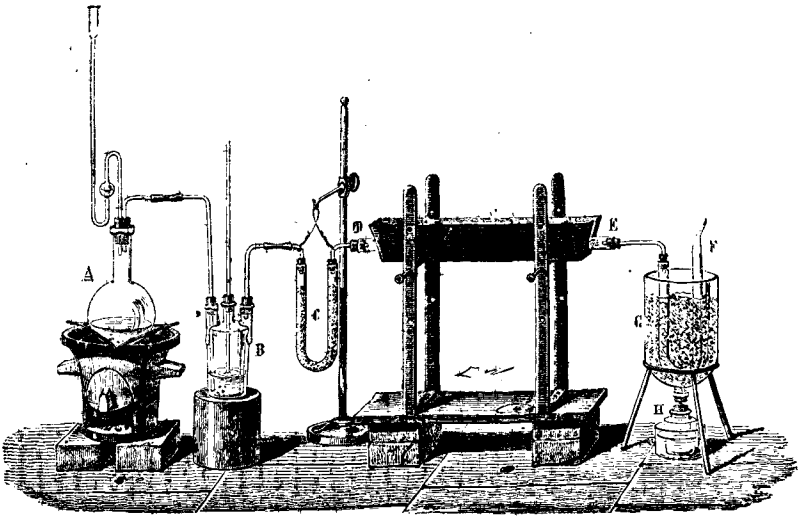


Fig. 463.

position du cyanure est près d'atteindre l'extrémité du tube, afin que l'acide recueilli ne contienne pas d'acide sulfhydrique libre.

La figure 463 représente la disposition de l'appareil qui doit servir à cette opération. Le ballon A contient un mélange de sulfure d'anti-

moine et d'acide chlorhydrique ; on chauffe ; l'hydrogène sulfuré se dégage et passe dans un flacon laveur B, puis dans un tube C rempli de chlorure de calcium. Ainsi desséché, il arrive dans le tube DE qui contient le cyanure de mercure. Le tube est placé sur une grille où se trouvent quelques charbons, allumés afin de le chauffer très-légèrement pour faciliter la réaction. L'acide cyanhydrique éliminé vient se condenser dans le tube G plongé dans un réfrigérant plein de glace F ; à mesure qu'il se liquéfie, il tombe dans le flacon H également refroidi.

Un procédé très-intéressant au point de vue de la théorie de la production de l'acide cyanhydrique, consiste à faire passer un courant de gaz ammoniac sec, dans un tube de verre rempli de petits fragments de charbon et chauffé au rouge ; le gaz produit passe dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique dilué, chauffé à 50°, et de là dans un récipient refroidi. L'ammoniaque est retenue par l'acide sulfurique, tandis que l'acide cyanhydrique vient se condenser dans le récipient.

(M. KUHLMANN.)

USAGES.

L'acide cyanhydrique étendu de 6 fois son volume d'eau constitue l'acide prussique médicinal, qui est employé en médecine comme calmant, dans le traitement de la phthisie pulmonaire et dans les affections nerveuses. Il a été employé avec succès en fumigation et en collyre contre les taches ou les ulcères de la cornée.

RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

Lorsque, dans un cas d'empoisonnement par l'acide cyanhydrique libre ou combiné, il faut rechercher cet acide mélangé à une grande quantité de matières organiques, il est nécessaire de l'isoler. Dans ce but, on ajoute de l'alcool et on distille ensuite avec précaution : l'acide cyanhydrique passe dans un récipient refroidi accompagné, des vapeurs alcooliques.

Dans le cas où la substance à analyser aurait une réaction alcaline, il faudrait la neutraliser avec l'acide phosphorique ou l'acide tartrique avant de la soumettre à la distillation ; jamais les acides chlorhydrique ou sulfurique, même étendus, ne doivent être employés, car ils décomposeraient en partie l'acide cyanhydrique. La distillation devra être opérée en deux temps. Dans le

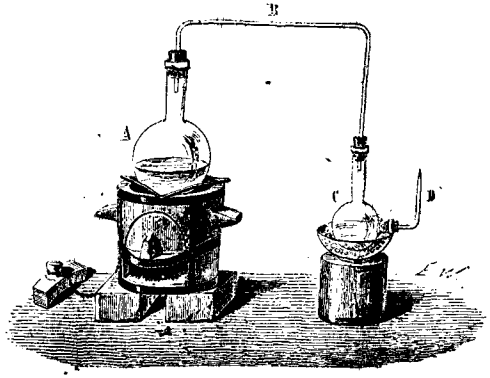


Fig. 464.

premier temps, les vapeurs qui se dégagent du ballon A, où est contenu le mélange suspect (*fig.* 464), se rendent, par le tube recourbé B, dans le ballon C, refroidi dans un mélange réfrigérant et muni à sa partie inférieure d'un tube effilé D, au moyen duquel on aspire avec prudence la vapeur pour en percevoir l'odeur, ou bien pour chercher à l'enflammer et s'assurer si elle brûle avec la flamme de l'acide cyanhydrique.

Dans le second temps, le liquide résultant de la distillation sera reçu dans de l'eau distillée et reconnu au moyen des réactifs ordinaires.

(M. Flandin.)

MM. O. Henry fils et E. Humbert conseillent de précipiter le liquide distillé par l'azotate d'argent et de recueillir ensuite le précipité sur un petit filtre ; puis de l'introduire dans un tube de 15 à 20 centimètres, avec de l'iode pur en quantité moindre que le poids supposé du cyanure d'argent. Il ne reste plus qu'à chauffer légèrement le tube sur une lampe à alcool pour voir se déposer sur les parties froides de belles aiguilles d'iodure de cyanogène. On peut remplacer l'iode par le brôme. Lorsqu'on a eu soin de dessécher les matières et les tubes dont on veut faire usage, on obtient des aiguilles très-apparentes d'iodure ou de bromure de cyanogène avec moins de 1/2 milligramme de cyanure d'argent. Ces cristaux peuvent se conserver indéfiniment, ce qui donne l'avantage à ce procédé d'avoir la persistance des pièces de conviction.

Les réactions suivantes mettent hors de doute l'existence primitive du cyanogène.

On prend les cristaux aiguillés après les avoir fait dissoudre dans une petite quantité d'eau distillée, on ajoute de l'hydrate d'oxyde de fer et de la potasse pure. On évapore à siccité, puis on traite le résidu par l'alcool qui dissout l'iodure alcalin, reconnaissable à ses caractères. La partie insoluble dans l'alcool, reprise à chaud par l'eau et filtrée, donne du cyanoferrure de potassium qui précipite en bleu les sels de fer au maximum et en brun-marron les sels de cuivre ; on agira avec le bromure comme avec l'iodure, la seule différence est qu'il se produira un bromure au lieu d'un iodure alcalin.

La réaction suivante peut servir à contrôler la précédente : on porte les petites aiguilles dans un verre de montre où se trouve une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque ; aussitôt une vive réaction se manifeste. On évapore à une douce chaleur et on touche le résidu avec une goutte de perchlorure de fer ; immédiatement apparaît la coloration rouge, preuve de l'existence d'un sulfocyanure. Une aiguille microscopique donne lieu à une coloration.

L'acide cyanhydrique est dosé habituellement à l'état de cyanure d'argent. La liqueur à analyser est mélangée à un excès d'azotate d'argent et acidulée par de l'acide azotique, puis chauffée ; le précipité recueilli sur un filtre taré est pesé après avoir été desséché dans une étuve chauffée à 104 degrés. Le poids du cyanure d'argent, multiplié par 0,2015 fait connaître la quantité d'acide cyanhydrique.

Un procédé de dosage très-convenable pour connaître la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans l'acide médicinal, ou dans les eaux distillées d'amandes amères, de laurier-cerise, etc., est le dosage volumétrique qui repose sur la propriété que possède le cyanure double d'argent et de potassium, AgCy,KCy, de se dissoudre dans les liqueurs alcalines ; d'où il suit qu'une dissolution d'azotate d'argent versée dans celle d'un cyanure alcalin n'y formera de précipité que lorsque le cyanure sera entièrement transformé en cyanure double :

$$2KCy + AgO,AzO^5 = AgCy,KCy + KO,AzO^5.$$

On voit d'après cette réaction que chaque équivalent d'argent, (1350) correspond à 2 équivalents d'acide cyanhydrique (337,50 × 2). La liqueur titrée dont on se sert habituellement contient 4 grammes d'azotate d'argent par litre, un centimètre cube représente donc $0^{gr},002$ d'acide cyanhydrique. L'expérience se fait en rendant la liqueur à essayer très-alcaline par une addition de potasse caustique; puis, à l'aide d'une burette graduée (*fig.* 465), on verse la liqueur d'épreuve, jusqu'à ce que le trouble persiste. Lorsqu'on titre de l'eau d'amandes amères qui se trouve presque toujours troublée par quelques gouttes d'huile volatile, il faut l'étendre de 3 à 4 fois son volume d'eau, afin de la rendre transparente. (M. J. Liebig.)

Une dissolution alcoolique d'iode peut également servir à reconnaître la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans une liqueur. On prépare une solution titrée d'iode (15 centigrammes pour 30 grammes conviennent parfaitement); on introduit cette dissolution dans une burette graduée (*fig.* 465), on la verse goutte à goutte dans la liqueur à examiner, jusqu'à ce qu'on aperçoive une teinte jaunâtre persistante même après l'agitation. On n'a alors qu'à lire la quantité de dissolution normale qu'il a fallu employer pour avoir la force comparée de la préparation soumise à l'examen. Ce procédé ne donne pas seulement la valeur comparée des diverses dissolutions cyaniques, mais il fournit aussi la proportion en centièmes de l'acide cyanhydrique qu'elles renferment, car chaque équivalent de cyanogène absorbe exactement un équivalent d'iode. (M. James Robertson).

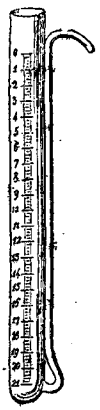


Fig. 465.

Quand dans un liquide quelconque, une eau distillée par exemple, renfermant une petite quantité d'acide cyanhydrique, telle que celle de laurier-cerise ou d'amandes amères, on ajoute un excès d'ammoniaque, une partie de l'alcali sature l'acide libre pour former du cyanhydrate d'ammoniaque, tandis que l'autre reste libre.

Si l'on verse alors dans ce mélange une dissolution de sulfate de cuivre, il se produit successivement deux actions différentes : la première se distingue par la formation de cyanure double de cuivre et d'ammonium et a pour effet sensible de décolorer la liqueur; la seconde est ca-

ractérisée par la formation du sulfate de cuivre ammoniacal qui augmente au contraire la couleur de cette dissolution en y produisant le bleu céleste. Ces deux réactions donnent donc une démarcation très-nette, et comme celle qui se rapporte à l'ammoniaque libre ne pourra devenir manifeste que quand l'autre se sera complétement épuisée, on comprend que l'apparition du bleu céleste et sa permanence par l'agitation constitue une excellente méthode volumétrique pour doser l'acide cyanhydrique.

On choisit un petit ballon de verre à fond plat que l'on place sur une feuille de papier blanc, afin de rendre plus sensibles les changements de couleur : on y introduit 100 centimètres cubes du liquide à expérimenter et on y ajoute un grand excès d'ammoniaque, 10 centimètres cubes par exemple. On prépare, d'un autre côté, une dissolution normale de sulfate de cuivre en faisant dissoudre $23^{gr},09$ de ce sel cristallisé dans une quantité d'eau distillée suffisante pour obtenir 1000 centimètres cubes ou un litre de dissolution. On en remplit une burette graduée dont chaque division correspond à un dixième de centimètre cube, et on la verse graduellement dans le liquide précédent tant qu'elle s'y décolore, ou du moins tant que le bleu céleste qui se forme au contact de l'ammoniaque, disparaît par l'agitation. Dès qu'il ne disparaît plus, ce qui est le signe que tout l'acide cyanhydrique est transformé en sel double, on cesse de verser la liqueur normale, et on observe le nombre des divisions employées. Il est évident que ce nombre est en rapport direct avec la quantité d'acide cyanhydrique qui existait dans l'eau distillée mise en expérience. La composition de la liqueur normale est calculée de telle sorte que chaque division de la burette correspond très-exactement à 1 milligramme d'acide cyanhydrique, d'où résulte, que s'il a fallu 76 divisions pour l'apparition permanente du bleu céleste dans 100 centimètres d'eau de laurier-cerise, c'est que ces 100 centimètres d'eau contenaient 76 milligrammes d'acide cyanhydrique libre.

Par ce procédé il a été reconnu que l'eau de laurier-cerise préparée d'après le Codex contenait pour 100 gr. 0,092 d'acide cyanhydrique, et qu'une quantité pareille d'eau d'amandes amères renfermait 0,032 du même acide. (M. Buignet.)

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le cyanogène peuvent former trois combinaisons différentes, l'une gazeuse, l'autre liquide, et la troisième solide. Ces divers chlorures de cyanogène sont isomériques.

CHLORURE DE CYANOGÈNE GAZEUX. CyCl.

Cy	325,80	.....	42,30	..... 2 vol.
Cl.	443,20	.....	57,70	..... 2 vol.
	768,20		100,00	4 vol.

Ce chlorure de cyanogène, découvert par Berthollet, qui lui donna le nom d'*acide prussique oxygéné*, étudié ensuite par Gay-Lussac et Sérullas, est incolore, d'une odeur piquante et insupportable ; il provoque le larmoiement. Il se condense à — 18° en longues aiguilles prismatiques ; il entre en fusion à — 15° et en ébullition à — 12°. Sa densité est 2,12444. A la température de — 20°, le chlorure de cyanogène gazeux ne se liquéfie que par une pression de 4 atmosphères.

L'eau dissout 25 fois son volume de ce gaz, l'alcool 100 fois, et l'éther 50 fois. La dissolution aqueuse dégage par l'ébullition tout le gaz qu'elle contient. Elle ne rougit pas le tournesol et ne précipite pas l'azotate d'argent. Elle se décompose au bout de quelque temps en acide carbonique et en chlorhydrate d'ammoniaque :

$$C^2Az,Cl + 4HO = 2CO^2 + AzH^3,HCl.$$

1 volume de chlorure de cyanogène contient 1/2 volume de cyanogène et 1/2 volume de chlore. La formule CyCl représente 4 volumes ou 1 équivalent de chlorure de cyanogène (Gay-Lussac.) Le chlorure de cyanogène produit avec le gaz ammoniac un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'un composé particulier $CyAzH^2$, appelé *cyanamide* :

$$CyCl + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + CyAzH^2.$$ (MM. Cloez et Cannizzaro.)

La cyanamide se produit aussi dans l'action de l'ammoniaque sur le bromure ou l'iodure de cyanogène : il se forme en même temps du bromhydrate ou de l'iodhydrate d'ammoniaque.

Cette substance est blanche, cristallisable, fusible à 40°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, elle neutralise plusieurs acides et forme avec eux des sels cristallisables; chauffée à 150°, elle se transforme en mélamine.

Lorsqu'on fait agir le chlorure de cyanogène sur les bases organiques volatiles analogues à l'ammoniaque, on obtient d'autres amides cyaniques dont nous parlerons dans la Chimie organique.

PRÉPARATION.

On obtient le chlorure de cyanogène en introduisant dans un flacon rempli de chlore une petite quantité de cyanure de mercure pulvérisé et humide et en abandonnant le flacon pendant plusieurs jours dans un endroit obscur. Au bout de ce temps, le chlore est remplacé par du chlorure de cyanogène gazeux. En refroidissant le flacon à — 18°, on

obtient des cristaux qui reproduisent par une faible élévation de température le chlorure de cyanogène gazeux. On peut dissoudre ces cristaux dans l'eau et obtenir le chlorure de cyanogène gazeux en faisant bouillir cette dissolution. (SÉRULLAS.)

Le chlorure de cyanogène se produit également en faisant passer un courant de chlore dans de l'acide cyanhydrique dilué et refroidi, jusqu'à ce que la dissolution décolore légèrement l'indigo; on ajoute du mercure pour enlever l'excès de chlore; puis le mélange est soumis à la distillation pour en retirer le chlorure de cyanogène gazeux. Le gaz préparé par ce procédé renferme toujours de l'acide carbonique.

(GAY-LUSSAC.)

Lorsqu'on veut préparer le chlorure de cyanogène en quantité un peu considérable, il est mieux de faire arriver du chlore dans un ballon refroidi à 0°, et contenant du cyanure de mercure pulvérisé, mélangé avec 15 à 20 fois son poids d'eau ; on obtient ainsi en peu de temps une dissolution concentrée de chlorure de cyanogène.

(MM. CAHOURS, CLOEZ et CANNIZZARO.)

CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE. Cy^2Cl^2.

Cy^2	650,00		42,30
Cl^2	886,40		57,70
	1536,40		100,00

Le chlorure de cyanogène liquide s'obtient en exposant à la lumière un flacon plein de chlore, dans lequel on a mis du cyanure de mercure. Ce corps est jaunâtre ; sa consistance est huileuse; son odeur rappelle celle du chlorure gazeux. Il bout à + 16° et se solidifie à — 7° en une masse cristalline. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. L'eau précipite sa dissolution alcoolique en formant un corps blanc, cristallin, qui n'a pas été étudié.

Le chlorure de cyanogène liquide peut être obtenu en faisant passer un courant de chlore dans de l'acide cyanhydrique refroidi à 0° ; à un certain moment il se répand un liquide plus léger que l'eau, qui est une combinaison de *chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique* $CyCl^2,HCy$. Ce liquide est limpide, il répand une odeur de chlorure de cyanogène, il bout à 20° et brûle avec une flamme violette. Il se solidifie dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Une grande quantité d'eau le décompose et lui enlève l'acide cyanhydrique ; en présence du chlore, il est transformé en chlorure de cyanogène solide. Pour en retirer le chlorure de cyanogène, il faut le traiter par un excès d'oxyde de mercure, en ayant soin de placer le ballon où s'effectue l'opération dans un mélange réfrigérant. Pour obtenir ce composé parfaitement pur, il est nécessaire de le distiller sur du chlorure de calcium et de le recevoir dans un

ballon refroidi à 0°, après lui avoir fait traverser un tube également rempli de chlorure de calcium. (M. WURTZ.) Préparé par ce procédé, le chlorure de cyanogène se conserve des années sans subir aucune altération.

Lorsqu'on expose à l'action de la lumière solaire une dissolution saturée et bouillante de cyanure de mercure dans un flacon plein de chlore, il se forme un liquide jaunâtre, oléagineux, d'une saveur caustique, d'une odeur irritante, qui excite le larmoiement. Ce liquide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il se décompose par l'action prolongée de la lumière solaire en abandonnant des cristaux de sesquichlorure de carbone. La chaleur le décompose ; il se dégage de l'azote et il se forme du sesquichlorure de carbone et un liquide incolore dont la composition est représentée par $C^{10}Az^2Cl^{11}$. L'action de l'acide azotique sur le liquide jaune donne un nouveau produit liquide $C^{12}Az^4Cl^{14}$.

L'existence de ce composé a été signalée par Gay-Lussac ; Sérullas le regardait comme un mélange de chlorure de cyanogène, d'azote et de carbone ; M. Bouis, qui en a repris l'étude, le considère comme une combinaison de sesquichlorure de carbone et d'un chlorure de cyanogène non isolé : il le représente par $C^8Az^4Cl^8, C^4Cl^6 = 4CyCl^2, C^4Cl^6$.

Le corps oléagineux distillé avec du chlorure de calcium et du carbonate de chaux donne un nouveau liquide incolore, limpide, d'une saveur douceâtre, insoluble dans l'eau, il paraît être une combinaison de chlorure de carbone et d'acide chlorhydrique. (SÉRULLAS.)

En faisant arriver un courant de chlore sec dans une dissolution alcoolique de cyanure de mercure refroidie, le gaz est absorbé, le mélange s'échauffe et dégage de l'acide carbonique ; en même temps, il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque, du bichlorure de mercure et un corps particulier qu'on obtient à l'état de liberté en traitant ce mélange par l'eau bouillante qui dissout le sel ammoniac et le sel de mercure, et laisse le nouveau corps cristalliser en longues aiguilles incolores, inodores, brillantes, n'exerçant aucune action sur les papiers réactifs ; elles fondent à 120° et se volatilisent en partie ; elles sont peu solubles dans l'eau froide, tandis que l'alcool et l'éther les dissolvent avec la plus grande facilité. Au contact d'une dissolution de potasse, elles se décomposent, le liquide brunit et de l'ammoniaque se dégage. Ce corps peut être représenté par la formule $C^8H^7, ClAzO^4$. (M. STENHOUSE.) En admettant la formule $C^8H^6, ClAzO^4$, ce corps peut être dédoublé en chlorhydrate d'ammoniaque, acide oxalique et alcool, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$C^8H^6ClAzO^4 + 6HO = \underbrace{AzH^3,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}} + \underbrace{2C^2O^3,HO}_{\text{Ac. oxalique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

(LAURENT.)

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE. Cy^3Cl^3.

Cy^3	975,00	.....	42,30	..... 6 vol.
Cl^3	1329,60	.....	57,70	..... 6 vol.
	2304,60		100,00	Éq. en vol. 4 vol.

Ce corps, découvert en 1817 par Sérullas, est solide, blanc; il cristallise en aiguilles; son odeur est âcre, désagréable et rappelle celle de la souris. Sa saveur est faible; sa densité est 4,32.

Le chlorure de cyanogène est très-délétère.

Le chlorure de cyanogène solide fond à 140° et se sublime à 190°. La densité de sa vapeur est 6,39 (M. Bineau); elle est donc trois fois plus forte que celle du chlorure gazeux. Chaque volume de cette vapeur contient 1 volume 1/2 de cyanogène et 1 volume 1/2 de chlore. La formule Cy^3Cl^3 représente 1 équivalent de chlorure de cyanogène solide ou 4 volumes de vapeur. Ces 4 volumes résultent de la condensation de 6 volumes de chlore et de 6 volumes de cyanogène.

Le chlorure de cyanogène solide est peu soluble dans l'eau froide; il est décomposé par l'eau bouillante en acides chlorhydrique et cyanurique. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement; l'eau le précipite de ces dissolutions.

Lorsqu'on fait digérer une dissolution d'ammoniaque dans l'eau avec du chlorure de cyanogène solide, on obtient du chlorhydrate d'ammoniaque et un composé particulier qui peut être représenté par la formule C^6AzH^4Cl :

$$C^6Az^3Cl^3 + 4AzH^3 = C^6Az^5H^4Cl + 2(AzH^3,HCl).$$

Ce composé a été nommé *cyanamide chlorée* ou *chlorocyanamide;* il se transforme par l'action de la potasse en amméline ou en ammélide. La cyanamide chlorée, soumise à l'action de la chaleur, produit de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'ammoniaque et du mellon :

$$2C^6Az^5H^4Cl = HCl + AzH^3,HCl + C^{12}Az^9H^3.$$ (Laurent et Gerhardt.)

PRÉPARATION.

On obtient le chlorure de cyanogène solide en versant de l'acide cyanhydrique dans un flacon de chlore bien sec, et en exposant le flacon à la radiation solaire : il faut éviter d'employer un excès d'acide cyanhydrique.

En conservant, dans un tube fermé aux deux extrémités, du chlorure de cyanogène gazeux liquéfié par sa propre pression, ce chlorure se transforme, au bout de quelque temps, en chlorure de cyanogène solide et cristallisé. (M. Persoz.)

Le chlorure de cyanogène solide accompagne le chlorure de soufre qui provient de la décomposition du sulfocyanure de potassium par le chlore,

sous l'influence de la chaleur ; vers la fin de l'opération, il se trouve en longues aiguilles sur les parois du col de la cornue; une autre partie est dissoute dans le chlorure de soufre. Pour le purifier, il suffit de le distiller dans un courant de chlore sec. (M. J. LIEBIG.)

La combinaison de chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique $CyCl^2,HCy$, en contact avec du chlore, se transforme complétement en chlorure de cyanogène solide. (M. WURTZ.)

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE BROME.

BROMURE DE CYANOGÈNE. CyBr.

Cy.....	325,00	.....	24,53	..... 2 vol.
Br.....	1000,00	.....	75,47	..... 2 vol.
	1325,00		100,00	Éq. en vol. 4 vol.

Le bromure de cyanogène, découvert également en 1827 par Sérullas, se prépare en chauffant un mélange de cyanure de mercure et de brôme, et en recueillant dans un récipient le produit de la réaction. Ce corps est solide, incolore, d'une odeur pénétrante, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il entre en ébullition vers 40° et se vaporise déjà à 15°. Il cristallise en cubes.

Le bromure de cyanogène est formé de volumes égaux de cyanogène et de brôme unis sans condensation. La densité de sa vapeur est 3,607.

La formule CyBr représente 4 volumes de vapeur.

Le bromure et l'iodure de cyanogène, soumis à l'action de l'eau à 280°, dans un tube fermé aux deux bouts, se décomposent en acide carbonique et en bromhydrate ou iodhydrate d'ammoniaque.

$$C^2AzBr + 4HO = (CO^{2,2} + AzH^3,HBr.) \qquad \text{(M. A. REYNOSO.)}$$

L'ammoniaque réagit sur le bromure de cyanogène en produisant de la cyanamide et du bromhydrate d'ammoniaque.

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC L'IODE.

IODURE DE CYANOGÈNE. CyI.

Cy.....	325,00	.....	17,00	..... 2 vol.
I.....	1586,00	.....	83,00	..... 2 vol.
	1911,00		100,00	Éq. en vol. 4 vol.

L'iodure de cyanogène est solide, blanc, très-volatil, soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles ; sa saveur est âcre, son odeur est vive et piquante ; il est très-vénéneux.

L'acide sulfurique monohydraté le décompose au bout d'un certain

temps en précipitant l'iode ; l'acide chlorhydrique l'altère également sous l'influence de la chaleur ; l'acide azotique est sans action sur lui.

Les alcalis forment avec lui des cyanures, des iodures et des iodates. Il cristallise en longues aiguilles soyeuses et flexibles, qui se décomposent lentement à la lumière directe du soleil, en se colorant en brun. Si l'on agite la dissolution aqueuse de chlorure de cyanogène avec du mercure, il se forme de l'iodure de mercure, d'abord jaune, puis rouge, et du cyanogène se dégage. Jeté sur des charbons ardents, il produit de belles vapeurs violettes d'iode.

L'iodure de cyanogène a été trouvé dans l'iode du commerce.

(SCAULAN.)

PRÉPARATION.

On l'obtient en soumettant à une chaleur modérée un mélange de cyanure de mercure et d'iode ; on opère ordinairement sur un mélange de 1 partie 1/2 de cyanure de mercure et 3 parties d'iode qu'on place dans un flacon. Il se forme de l'iodure de mercure et de l'iodure de cyanogène qui se volatilise et se dépose sur les parois du flacon en belles aiguilles d'un blanc de neige.

La plupart des cyanures et des cyanoferrures, chauffés avec de l'iode, donnent aussi de l'iodure de cyanogène.

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC LE PHOSPHORE.

Le *phosphure de cyanogène* $PhCy^3$ est un corps solide, blanc, très-volatil, d'une odeur qui rappelle à la fois celle du cyanogène et celle du phosphore. Il brûle avec une flamme verte au contact de l'air. Il peut se combiner avec une certaine quantité de phosphore, et prend ainsi une coloration jaune. L'eau décompose le phosphure de cyanogène en acide phosphoreux et en acide cyanhydrique. On obtient ce composé en chauffant légèrement 1 partie de phosphore et 4 parties de cyanure de mercure. On doit opérer avec précaution et sur une petite quantité de matière, car le mélange détone très-facilement. (M. CENEDELLA.)

COMPOSÉS DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE.

SULFOCYANURES.

On a obtenu des composés sulfurés qui correspondent aux cyanates MO,CyO, et dans lesquels l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide cyanique se trouvent remplacés par des quantités équivalentes de soufre. Ces composés ont pour formule générale MS,CyS, ou bien M,CyS^2. La

plupart sont solubles dans l'alcool. On peut les considérer comme des combinaisons d'un sulfure de cyanogène CyS (non isolé) avec les sulfures métalliques, en leur donnant, dans cette hypothèse, le nom de *sulfocyanates de sulfures métalliques;* on peut aussi les regarder comme résultant de la combinaison des métaux avec un sulfure de cyanogène CyS^2 (non isolé), se comportant comme un radical composé et auquel on a donné le nom de *sulfocyanogène* ou *rhodanogène*. Les composés M,CyS^2 seraient alors des sulfocyanures. Ce qui semble du reste confirmer cette théorie, c'est l'existence d'un acide *sulfocyanhydrique* qui a pour formule $HCyS^2$.

Les sulfocyanures peuvent se combiner entre eux : ainsi le sulfocyanure de potassium dissout le sulfocyanure d'argent et forme ainsi le composé $K,CyS^2\ Ag,CyS^2$.

ACIDE SULFOCYANHYDRIQUE. $HCyS^2$.

L'acide sulfocyanhydrique, connu aussi sous le nom d'acide *rhodanhydrique*, a été découvert en 1804 par Rinck et étudié particulièrement par Vogel. Cet acide est produit dans un grand nombre de réactions : par la distillation du sulfocyanure de potassium avec de l'acide phosphorique et une petite quantité d'eau; par la décomposition du sulfocyanure de plomb, par l'acide sulfurique ou sulfhydrique ; par l'ébullition d'une dissolution de cyanure de potassium avec du soufre ; par l'action du cyanogène à une température élevée sur le sulfure et le bisulfure de potassium; par la calcination du ferrocyanure de potassium, du cyanure de potassium et d'autres cyanures avec du soufre ; par la réaction d'une dissolution de cyanure de mercure sur une de bisulfure de potassium ; par la réaction d'un mélange d'acide cyanhydrique, de sulfhydrate d'ammoniaque, de soufre et d'ammoniaque. Plusieurs matières organiques contiennent de l'acide sulfocyanhydrique : la salive, le cochléaria, la moutarde, le raifort et toutes les crucifères. On le rencontre également dans les produits de la distillation de certaines houilles.

L'ébullition décompose une dissolution d'acide sulfocyanhydrique en formant, ou du sulfure de carbone, de l'ammoniaque, et de l'acide carbonique :

$$2C^2AzHS^2 + 4HO = 2CO^2 + 2CS^2 + 2AzH^3 ;$$

ou bien de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique :

$$C^2HAzS^2 + 4HO = 2CO^2 + 2HS + AzH^3 ;$$

ou même de l'acide cyanhydrique et de l'acide persulfocyanhydrique :

$$3HCyS^2 = HCy + 2HCyS^3.$$

L'acide sulfocyanhydrique en présence d'un excès d'acide sulfhydrique finit par donner naissance à du sulfure de carbone et à de l'ammoniaque :

$$C^2AzHS^2 + 2HS = 2CS^2 + AzH^3.$$

L'acide azotique et le chlore forment dans une dissolution d'acide sulfocyanhydrique un précipité de persulfocyanogène.

Le zinc et le fer réagissent sur l'acide sulfocyanhydrique ; de l'hydrogène se dégage.

On prépare l'acide sulfocyanhydrique anhydre en décomposant le sulfocyanure de mercure par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfhydrique gazeux. La réaction se détermine à une température peu élevée, et donne un liquide incolore qui devient jaune au bout de quelque temps et abandonne des cristaux d'acide sulfocyanhydrique anhydre. Ces cristaux dégagent de l'acide cyanhydrique et se transforment en une poussière jaune qui n'est autre que l'acide persulfocyanhydrique ; ce dernier acide se dépose aussi d'une dissolution aqueuse concentrée d'acide sulfocyanhydrique. (M. WŒHLER.)

L'acide sulfocyanhydrique aqueux est liquide, incolore ; son odeur est piquante, sa réaction est fortement acide. Sa densité est 1,22 ; il bout à 103° et se congèle à — 10°. Il paraît très-vénéneux, même à petites doses. Il donne avec les sels de fer au maximum une coloration d'un rouge de sang ; il suffit d'une trace d'acide sulfocyanhydrique pour produire cette coloration d'une manière prononcée. L'iode se dissout dans l'acide sulfocyanhydrique et lui donne une coloration rouge.

SULFOCYANOGÈNE. — CYANOXYSULFIDE.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium, qu'on entoure d'un mélange réfrigérant, il se produit un précipité d'un très-beau jaune qui avait été considéré pendant longtemps comme du *sulfocyanogène* CyS^2.

Il se forme en même temps du chlorure de potassium, du sulfate et du cyanate de potasse, qu'on sépare du précipité jaune par des lavages prolongés à l'eau pure. La composition de ce corps ainsi purifié et desséché avec soin peut être représentée par la formule $C^8Az^4OS^6,2HS$; on l'a nommé *cyanoxysulfide*, *persulfocyanogène*, *sulfure de cyanogène*, *pseudosulfocyanogène*. (MM. PARNELL et WŒLCKEL.)

D'autres expériences ont conduit à représenter la composition du cyanoxysulfide par la formule :

$$C^6Az^3HS^6 = 3(CyS^2),H.$$ (LAURENT et GERHARDT.)

M. Liebig n'admet pas non plus la présence de l'oxygène dans ce corps.

Ce composé est inodore, insipide ; on peut le sublimer en partie sans qu'il s'altère ; une petite quantité se décompose en dégageant du sulfure de carbone, du cyanogène et du soufre. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; l'acide sulfurique le dissout et l'eau le précipite de cette dissolution. Il est soluble dans la potasse et forme une combinaison qui a

probablement pour formule $C^8Az^4OS^6 2KS$, car elle donne avec de l'acétate de plomb un précipité brun jaune qui a pour formule $C^8Az^4OS^6, 2PbS$. (M. Wœlckel.)

Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution et qu'on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique, il se produit du sulfocyanure de potassium, du sulfure de potassium, de l'hyposulfite de potasse et un acide jaune soluble dans l'alcool (*acide thiocyanhydrique*). (M. Parnell.)

Le cyanoxysulfide, chauffé vers 200°, donne naissance au composé C^6Az^4 (mellon), en dégageant du soufre et du sulfure de carbone. L'action du chlore à la même température donne aussi du mellon, en dégageant de l'acide chlorhydrique, du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène.

Quand on épuise le cyanoxysulfide par l'eau bouillante, on enlève de l'acide sulfocyanhydrique et un produit jaune particulier; le résidu insoluble est une poudre jaune dont la composition peut être représentée par la formule $C^4Az^2H^2S^4O$. (M. Jamieson.)

ACIDE PERSULFOCYANHYDRIQUE. $HCyS^3$.

L'acide persulfocyanhydrique, connu aussi sous le nom d'*acide hydroxanthique*, se prépare en mélangeant une dissolution de sulfocyanure de potassium avec six ou huit fois son volume d'acide chlorhydrique concentré; l'acide persulfocyanhydrique se précipite sous la forme d'aiguilles jaunes très-fines, qu'on lave avec soin à l'eau froide pour enlever le chlorure de potassium. (M. Wœlckel.)

Cet acide est inodore, insipide, très-soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool ou dans l'éther que dans l'eau. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique; l'eau le précipite de cette dissolution. Il cristallise en belles aiguilles jaunes. Il est décomposé par le chlore. Il forme avec la potasse un mélange de sulfocyanure et de persulfocyanure de potassium, et du soufre se dépose. Il se combine avec le gaz ammoniac sans se décomposer; mais cette combinaison, traitée par l'eau, laisse déposer du soufre. L'acide persulfocyanhydrique précipite plusieurs sels métalliques, tels que ceux de plomb, de cuivre, d'étain, de mercure, d'argent, en formant des persulfocyanures insolubles $MCyS^3$. Tous les persulfocyanures insolubles sont colorés en jaune.

L'acide persulfocyanhydrique peut être produit par le dédoublement de l'acide sulfocyanhydrique sous l'influence de la chaleur ou des acides :

$$\underbrace{3(HCyS^3)}_{\text{Acide sulfocyanhydrique.}} = \underbrace{2\,HCyS^3)}_{\text{Acide persulfocyanhydr.}} + \underbrace{HCy.}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE PERSULFOCYANHYDRIQUE.

Lorsqu'on chauffe à 145° l'acide persulfocyanhydrique, il se forme du soufre et un corps $C^7Az^3H^4S^6$, qui se dissout dans une dissolution éten-

due de potasse, et qui a été nommé *sulfide de mélène*. A 150°, il se produit un autre composé $C^3Az^2H^2S^2$ (*sulfide de xanthène*).

Le sulfide de mélène peut se transformer en sulfide de xanthène en dégageant du sulfure de carbone :

$$C^7Az^4H^4S^6 = 2(C^3Az^2H^2S^2) + CS^2.$$

Le sulfide de xanthène, dissous dans un alcali et précipité par l'acétate de plomb, donne le composé suivant : C^3Az^2HS,PbS.

A 160°, il se forme d'autres corps solubles et insolubles dans l'eau.

On trouve dans les produits insolubles un composé jaune soluble dans les alcalis, précipitable par les acides, qui a été nommé *sulfide de phaïène* :

$$C^8Az^6H^5S^3 = C^8Az^6H^4S^3,HS.$$

Ce corps, dissous dans l'ammoniaque et traité par l'acétate de plomb, forme un composé qui a pour formule :

$$C^8Az^6H^4S^3,PbS.$$

A 180°, il se produit un nouveau corps, insoluble dans l'ammoniaque, et nommé *sulfide de xuthène* : $C^{10}Az^9H^7S^4$.

Lorsque la température dépasse 180°, on obtient surtout des corps solubles dans l'eau : l'un, blanc et cristallin, a pour formule $C^8Az^7H^7S^3$, et l'autre est représenté par $C^{20}Az^{18}H^{18}S^9$. Vers 200°, les produits deviennent très-complexes. On peut toutefois en retirer un composé $C^6Az^5H^5S^2$ (*sulfide de leucène*). Enfin, à la température de 300°, on obtient un dernier corps de composition assez simple, qui ne contient plus de soufre, qui a été nommé *polïène*, et qui a pour formule $C^4Az^4H^4$. (M. Vœlckel.)

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on chauffe le sulfocyanhydrate d'ammoniaque à 170°, ce sel entre d'abord en fusion ; vers 270°, il dégage successivement de l'ammoniaque, du sulfure de carbone, du soufre, du sulfhydrate d'ammoniaque : il se forme en même temps un corps cristallin qui paraît résulter de la combinaison du sulfure de carbone avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

La masse qui reste dans la cornue est traitée par l'eau bouillante et la dissolution laisse déposer successivement :

1° Un corps blanc représenté par la formule $C^{21}Az^{20}H^{20}S^2$;

2° Un second corps blanc, qui a pour formule $C^{10}Az^{10}H^{10}S^2$ (*sulfide d'alphène*) ;

3° Un composé cristallin $C^{12}Az^{12}O^{12}S^2$ (*sulfide de phalène*) ;

4° Un corps ayant pour formule $C^{14}H^{14}Az^{14}S^2$ (*sulfide de phélène*).

On voit que les corps précédents peuvent être représentés par un multiple de C^2AzH combiné avec du soufre ou du sulfure de carbone.

Lorsqu'on chauffe à 300° le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, il se forme du *sulfide d'argène* $C^{16}Az^{16}H^{16}S$, et du *polïène* $C^4Az^4H^4$.

Le polième est insoluble dans l'alcool et l'éther ; sous l'influence de la chaleur, il perd 1 équivalent d'ammoniaque et se change en un dernier produit C^4Az^3H qui a été nommé *glaucène :*

$$\underbrace{C^6H^4Az^4}_{\text{Polième.}} = AzH^3 + \underbrace{C^4Az^3H}_{\text{Glaucène.}}$$

(MM. Liebig, Wœlckel.)

MÉLAM. — MÉLAMINE. — AMMÉLINE. — AMMÉLIDE.

Le *mélam* est un produit qui a été trouvé dans la décomposition du sulfocyanhydrate d'ammoniaque et qui a pour formule $C^6Az^{11}H^9$.

(M. Liebig.)

Le mélam paraît être un mélange de polième et de glaucène ; il peut facilement produire du mellon, de même que le glaucène, qui ne diffère du mellon que par 1 équivalent d'ammoniaque :

$$C^4Az^3H^3 = 2(C^6Az^4) + AzH^3.$$ (M. Wœlckel.)

Le mélam se présente sous la forme d'une poudre blanche, grenue, insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on traite le mélam par des alcalis ou des acides affaiblis, on obtient un corps cristallisé en lames brillantes, qui est la *mélamine* $C^6Az^6H^6$. Ce composé est isomérique avec le polième $C^6H^4Az^4$, et la cyanamide $C^2Az^2H^2$; celle-ci chauffée à 150° se transforme en mélamine.

(MM. Cloez et Cannizzarro.)

La mélamine cristallise en octaèdres volumineux et anhydres ; elle est peu soluble dans l'eau froide et se dissout mieux dans l'eau bouillante ; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, et inaltérable à l'air. Soumise à la distillation, elle donne du mellon et de l'ammoniaque :

$$C^6Az^6H^6 = C^6Az^4 + 2AzH^3.$$

Sa dissolution est amère et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Elle présente les propriétés générales des bases organiques et forme avec les différents acides des sels cristallisables.

La mélamine est accompagnée, dans la réaction précédente, d'une autre base, qui est l'*ammeline* $C^6Az^5H^5O^2$.

La mélamine s'obtient facilement par le procédé suivant : on prend le résidu bien lavé de la distillation de 1 kilogramme de sel ammoniac et de 500 grammes de sulfocyanure de potassium ; on y ajoute une dissolution de 60 grammes de potasse caustique dissoute dans 1500 à 2000 grammes d'eau, et on entretient le tout en ébullition jusqu'à ce que la liqueur soit entièrement claire ; on l'évapore alors à une douce chaleur jusqu'à ce qu'on remarque la formation de paillettes brillantes. On laisse ensuite refroidir lentement ; on lave les cristaux et on les purifie entièrement par plusieurs cristallisations. (Gerhardt.)

L'*ammeline* cristallise en aiguilles soyeuses ; elle est insoluble dans

l'eau, l'alcool et l'éther. On l'obtient en traitant par un acide la liqueur alcaline qui a laissé précipiter la mélamine.

L'amméline se combine avec les acides et forme, comme la base précédente, des sels cristallisables.

Lorsqu'on fait bouillir de la mélamine avec des acides ou des alcalis étendus, il se forme de l'ammoniaque et un nouveau composé, l'*ammélide*, qui a pour formule $C^{12}Az^9H^9O^6$.

L'*ammélide* est blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle se dissout dans les alcalis et dans les acides : elle se convertit alors en acide cyanique et en ammoniaque. Du reste, la mélamine et l'amméline éprouvent la même décomposition. (M. Liebig.)

D'après Laurent et Gerhardt, l'ammélide a pour formule $C^6Az^4H^4O^4$; elle se produit abondamment dans la décomposition de l'urée à une température très-peu supérieure à son point d'ébullition. La formule précédente a été déduite de l'analyse de l'ammélidate d'argent $AgO,C^6Az^4H^3O^3$ préparé en précipitant l'azotate d'argent par une dissolution d'ammélide dans l'ammoniaque; on a eu soin de ne pas employer un excès d'alcali.

L'acide cyanurique, l'ammélide, l'améline et la mélamine ne diffèrent que par les éléments de l'eau et de l'ammoniaque, comme le prouvent les équations suivantes :

$$\underbrace{C^6Az^3O^3,3HO}_{\text{Acide cyanur.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6Az^4H^4O^4}_{\text{Ammélide.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^6Az^4H^4O^4}_{\text{Ammélide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6Az^5H^5O^2}_{\text{Amméline.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^6Az^5H^5O^2}_{\text{Amméline.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6Az^6H^6}_{\text{Mélamine.}} + 2HO.$$

MELLON ET SES DÉRIVÉS.

Lorsqu'on distille dans un courant de chlore le sulfocyanure de potassium, on produit un composé C^6Az^4, qui a été décrit sous le nom de *mellon*. (M. Liebig.) Ce corps s'unit à l'hydrogène pour former l'acide mellonhydrique ; il se combine avec les métaux et produit des mellonures.

Le mellon est un corps pulvérulent d'un jaune clair, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides étendus; il est soluble à chaud dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau le précipite de cette dissolution. La potasse en fusion forme avec lui de l'ammoniaque et du cyanate de potasse.

$$C^6Az^4 + 3(KO,HO) = AzH^3 + 3(KO,C^2AzO).$$

Le mellon se décompose au-dessus du rouge naissant en un mélange

de 3 volumes de cyanogène et de 1 volume d'azote. Chauffé avec du brome, de l'iodure ou du sulfocyanure de potassium, le mellon déplace le brôme, l'iode ou le sulfocyanogène, qui se décompose au moment où il est mis en liberté.

D'après Laurent et Gerhardt, le mellon renferme de l'hydrogène et doit être représenté par la formule $C^{12}Az^9H^3$; ils l'ont appelé *hydromellon*, réservant le nom de *mellon* pour le composé formulé par M. Liebig, et que ces chimistes ont considéré comme une tricyanamide. Quand on traite le mellon par le potassium, de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient pour résidu le composé K,C^6Az^4, appelé *mellonure de potassium*.

$$C^{12}Az^9H^3 + K^2 = 2(K,C^6Az^4) + AzH^3.$$

On prépare le mellon en chauffant dans un courant de chlore du sulfocyanure de potassium bien desséché et mêlé avec le double de son poids de chlorure de sodium, afin que le chlore pénètre mieux la masse. La température ne doit pas atteindre celle de la fusion du sel. Il se dégage du chlorure de cyanogène et du chlorure de soufre; le produit fixe est lavé avec soin, puis desséché.

Pour obtenir le mellon à l'état de pureté, on décompose par la chaleur le mellonure de mercure. Quand on verse une dissolution de mellonure de potassium dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure, il se forme de l'acide mellonhydrique qui reste en dissolution, et il se précipite un mélange de bimellonure et de protomellonure de mercure, qui est desséché, puis calciné dans une cornue de verre. On arrête l'opération quand le mélange gazeux qui se dégage est absorbé aux trois quarts par la potasse; ce mélange est le produit de la décomposition du mellon en 3 volumes de cyanogène et 1 volume d'azote. (M. Liebig.)

MELLONURES. — ACIDE MELLONHYDRIQUE.

Le mellonure de potassium est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Sa dissolution est amère, elle n'a pas d'action marquée sur l'économie animale; il est efflorescent. Il se dépose de ses dissolutions avec ses équivalents d'eau : on obtient ainsi des cristaux qui ont pour formule $K,C^6Az^4,5HO$. A 120°, ces cristaux perdent 4 équivalents d'eau. Ces cristaux se présentent sous la forme d'aiguilles soyeuses qu'il est impossible de distinguer du sulfate de quinine par leur aspect extérieur. A 150°, le mellonure de potassium devient anhydre; à une température plus élevée, il se décompose en azote, cyanogène et cyanure de potassium.

Le mellonure de potassium, traité par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, laisse déposer une masse blanche, pâteuse, qui a été considérée comme de l'acide mellonhydrique C^6Az^4H; ce composé a été découvert par M. Gmelin. Ce produit, lavé et desséché, se présente sous la forme

d'une poudre blanche tachant les doigts comme la craie, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution aqueuse possède une réaction fortement acide. L'acide mellonhydrique déplace plusieurs acides faibles.

Le mellonure de potassium se prépare en fondant un mélange de sulfocyanure de potassium et du résidu que laisse la décomposition du cyanoxysulfide par la chaleur ; ce résidu peut être considéré comme du mellon impur. En reprenant par l'eau la masse calcinée, on obtient une dissolution de mellonure de potassium qu'on peut faire cristalliser.

On obtient aussi le mellonure de potassium au moyen du procédé suivant. On prépare un sulfocyanure de cuivre $C^2AzS^2Cu^2$ en précipitant par le sulfocyanure de potassium une dissolution qui contient 3 parties de sulfate de protoxyde de fer et 2 parties de sulfate de cuivre. Le précipité, lavé et desséché, est projeté par petites portions dans 3 parties de sulfocyanure de potassium maintenu en fusion dans un vase de fonte ; il se dégage du sulfure de carbone. Quand ce dégagement a cessé, on ajoute à la masse du carbonate de potasse dont le poids est $\frac{1}{10}$ du poids du sulfocyanure de potassium employé. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on laisse refroidir et l'on reprend par l'eau.

Le mellonure de potassium impur est redissous ensuite dans l'acide acétique étendu qui détruit une combinaison sulfurée que le sel contient. On le lave ensuite à l'alcool qui enlève l'acétate de potasse et le sulfocyanure non décomposé. Une dernière cristallisation donne le mellonure de potassium en cristaux incolores.

Le mellonure de potassium peut encore être préparé à l'aide des procédés suivants indiqués par M. Liebig :

1° On fond 7 parties de sulfocyanure de potassium dans une grande capsule de porcelaine, et lorsque la substance est en fusion tranquille, on y ajoute peu à peu 3 parties de chlorure d'antimoine récemment fondu. Dès que les deux matières sont en contact, il se fait une vive effervescence et il se dégage des vapeurs de sulfure de carbone qui s'enflamment ordinairement. On obtient ainsi une masse d'un rouge brun que l'on broie et que l'on chauffe dans un creuset en fer, en remuant constamment jusqu'à ce que le sulfure d'antimoine formé se soit liquéfié et rassemblé au fond du creuset. La masse est ensuite dissoute dans l'eau bouillante, la solution est filtrée et traitée par l'hydrate d'oxyde de plomb, sans que celui-ci se colore en noir. Quand tout le sulfure de potassium qu'elle renferme est ainsi enlevé, on filtre de nouveau et on laisse refroidir. La liqueur se prend ordinairement en une bouillie cristalline de mellonure de potassium parfaitement blanc. On la recueille sur un filtre et on l'exprime, enveloppée dans du papier, entre deux briques. La masse sèche est dissoute de nouveau dans l'eau bouillante, et la solution traitée comme on vient de l'indiquer. Pour faire la troisième cristallisation, on ajoute à la solution de l'alcool jusqu'à ce qu'il se forme un trouble, et on laisse refroidir. Les cristaux qui se déposent sont recueillis et lavés à

l'alcool jusqu'à ce que l'eau de lavage ne se colore plus en rouge par le chlorure de fer; ils ne renferment plus alors de sulfocyanure de potassium.

2° Au lieu de chlorure d'antimoine, on peut employer avec le même avantage du chlorure de bismuth, que l'on prépare en traitant le bismuth du commerce par le chlore gazeux. Le chlorure distillé est purifié par une seconde distillation. Avant de s'en servir, on le fond, on le laisse solidifier et on le pulvérise encore chaud. On introduit cette poudre dans le sulfocyanure fondu, en employant 1 partie de chlorure de bismuth sur 2 de sulfocyanure.

3° On peut préparer le mellonure de potassium en introduisant peu à peu 4 parties de mélam dans 8 parties de sulfocyanure de potassium fondu. Dans cette opération, il faut éviter une trop forte élévation de température. Lorsque les bulles qui s'échappent de la masse fondue brûlent avec une flamme bleue, c'est du sulfure de carbone qui se forme et qui s'enflamme. S'il apparaissait des flammes rouges, ce serait l'indice de la formation du cyanogène, et il faudrait, dans ce cas, modérer la température.

Le *mélam* nécessaire à cette opération peut être préparé de la manière suivante : un mélange de parties égales de sel ammoniac et de sulfocyanure de potassium est chauffé dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur de sulfocarbonate d'ammoniaque. La masse obtenue est épuisée par l'eau froide, le résidu est séché et faiblement calciné avant d'être employé.

4° On peut préparer le mellonure de potassium en fondant du ferrocyanure de potassium avec du soufre; il faut éviter d'ajouter du carbonate de potasse, dont le moindre excès détruirait le mellonure de potassium formé.

Le mellonure de baryum s'obtient en décomposant le chlorure de baryum par le mellonure de potassium; il est soluble dans l'eau bouillante et sert à préparer les mellonures de sodium et le mellonhydrate d'ammoniaque au moyen des carbonates de soude et d'ammoniaque. Les mellonures de strontium, de calcium et de magnésium sont solubles et s'obtiennent par double décomposition comme le mellonure de baryum. Les mellonures de manganèse, de fer, de cobalt, de chrôme, d'antimoine, de plomb, de cuivre et d'argent, sont insolubles. (M. Liebig.)

Les mellonures cristallisent avec plusieurs équivalents d'eau, qui se dégagent successivement par l'action de la chaleur.

ACIDE CYAMÉLURIQUE.

Ce composé cristallise avec 3 équivalents d'eau sous la forme de prismes terminés par des pointements; il est peu soluble dans l'eau; il rougit le tournesol et déplace l'acide carbonique. Il se décompose au rouge sombre en donnant un produit volatil contenant de l'acide cyanique et de l'acide cyanurique; le résidu paraît identique avec le mellon. L'acide cyaméluri-

que, traité par l'acide azotique bouillant, donne de l'acide cyanurique.

L'acide cyamélurique cristallisé a pour formule $C^{12}Az^7HO^3,3HO$ (M. Henneberg), ou $C^{12}Az^8HO,3HO$ (Gerhardt). D'après cette dernière formule, on voit que si l'on retranche 2 équivalents d'eau au cyamélurate acide d'ammoniaque $C^{12}Az^8HO,AzH^3,HO$, on obtient la formule $C^{12}Az^9H^3$, que Laurent et Gerhardt considéraient comme représentant le mellon de M. Liebig; il est facile aussi de se rendre compte de la production de cet acide par l'action de la potasse sur le mellon ou sur les mellonures.

$$C^{12}Az^9H^3 + 4HO = AzH^3 + C^{12}Az^8HO,3HO.$$

Dans les cyamélurates neutres, les 3 équivalents d'eau que contient l'acide sont remplacés par 3 équivalents de base.

Le cyamélurate neutre de potasse s'obtient en faisant bouillir du mellonure de potassium avec une dissolution de potasse d'une concentration moyenne. Il se forme un sel cristallisé en aiguilles qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

On prépare l'acide cyamélurique en décomposant ce sel par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique; l'acide devenu libre se précipite sous forme d'une poudre blanche qu'on redissout dans l'eau bouillante et qu'on fait cristalliser.

La plupart des cyamélurates sont insolubles et peuvent se préparer par double décomposition.

On connaît des cyamélurates acides dans lesquels un seul des 3 équivalents d'eau de l'acide cyamélurique est remplacé par 1 équivalent de base. (M. Henneberg.)

ACIDE CYANILIQUE. Cy^3O^3,HO.

L'acide cyanilique, découvert en 1834 par M. Liebig, est un acide isomérique avec l'acide cyanurique, qui a été obtenu en traitant le mellon par l'acide azotique; il se fixe dans ce cas 4 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^6Az^4}_{\text{Mellon.}} + 4HO = \underbrace{AzH^3,HO,Cy^3O^3}_{\text{Cyanilate d'ammoniaq.}}.$$

L'acide cyanilique cristallise en octaèdres à base carrée; il se transforme en acide cyanurique, sous l'influence de l'acide sulfurique.

Plusieurs chimistes ont considéré l'acide cyanilique comme identique avec l'acide cyanurique.

ACIDE SULFHYDROMELLONIQUE. $C^6Az^4,4HS$.

Ce composé, désigné également sous le nom d'*acide sulfomellonique*, est solide, blanc, insipide, à peine soluble dans l'eau froide et très-peu soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de petits cristaux aciculaires. Il est presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il commence à se décomposer vers 150° en acide sulfhydrique et en mellon :

$$C^6Az^4,4HS = C^6Az^4 + 4HS.$$

Ce corps a été considéré comme une combinaison de mellon et d'acide sulfhydrique. Il peut former avec les bases des composés dans lesquels un seul équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de métal, et qui ont par conséquent pour formule générale : $C^6Az^4H^3MS^4$.

L'acide sulfhydromellonique se décompose, par l'action des acides concentrés, en acides cyanurique et sulfhydrique :

$$C^6Az^4,4HS + SO^3,HO + 6HO = AzH^3,HO,SO^3 + 4HS + Cy^3O^3,3HO.$$

On peut regarder ce composé comme de l'ammélide $C^6Az^4H^4O^4$ dont l'oxygène est remplacé par du soufre. (LAURENT et GERHARDT.)

On obtient l'acide sulfhydromellonique en dissolvant le cyanoxysulfide dans le sulfhydrate de sulfure de potassium. Il se dégage de l'acide sulfhydrique :

$$\underbrace{2(C^6Az^3HS^6)}_{\text{Cyanoxysulfide.}} + \underbrace{3(KS,HS)}_{\substack{\text{Sulfhydrate}\\ \text{de sulfure}\\ \text{de potassium.}}} + 4HO = \underbrace{C^6Az^4H^3KS^4}_{\substack{\text{Sulfhydromellonure}\\ \text{de potassium.}}} + 2CyKS^2 + 2CO^2 + 6HS + 4S.$$

La liqueur est filtrée, puis précipitée par l'acide acétique qui en sépare un mélange de soufre et d'acide sulfhydromellonique. On lave ce précipité à l'eau froide et on le traite à froid par l'ammoniaque qui ne dissout que l'acide qu'on précipite ensuite en saturant l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.

On prépare directement les sulfhydromellonures de potassium et de sodium en dissolvant l'acide libre dans la potasse ou la soude. Le sel de potasse cristallise avec 3 équivalents d'eau : $C^6Az^4H^3KS^4,3HO$; il devient anhydre quand on le dessèche au-dessus de 100°. Le chlore forme dans sa dissolution un précipité blanc.

Les sulfhydromellonures de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, sont solubles et s'obtiennent en traitant les carbonates correspondants par l'acide sulfhydromellonique.

Le sulfhydromellonure d'argent est complétement insoluble dans l'eau. (M. JAMIESON.)

ACIDE SÉLÉNIOCYANHYDRIQUE. $C^2AzHSe^2 = CyHSe^2$.

L'acide séléniocyanhydrique est un liquide qui présente une réaction très-acide; il n'est pas stable; l'ébullition ou une simple exposition à l'air suffisent pour le détruire; il se décompose même lorsqu'on le concentre dans le vide. Les acides en précipitent le sélénium, l'acide cyanhydrique reste en dissolution. Il dissout le fer et le zinc en dégageant de l'hydrogène, et chasse l'acide carbonique de ses combinaisons. L'acide séléniocyanhydrique se prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de séléniocyanure de plomb tenant en suspension le même sel.

BORE

ÉQUIVALENT : B = 136,15.

Ainsi que le carbone, le bore existe sous trois états polymorphiques complétement différents qui sont les suivants : *Bore amorphe*, *Bore graphitoïde*, *Bore cristallisé*.

La première variété a été signalée simultanément en Angleterre par Davy, et en France par Gay-Lussac et Thenard en 1809.

Les deux autres ont été découvertes en 1858 par MM. Wœhler et H. Sainte-Claire Deville.

Bore amorphe.

PROPRIÉTÉS.

Le bore amorphe est un corps solide, pulvérulent, d'un brun foncé un peu verdâtre, salissant les doigts. Il est absolument fixe et infusible aux plus hautes températures de nos fourneaux; quand on le chauffe au rouge blanc dans un gaz qui est sans action sur lui, il prend de l'agrégation; sa couleur devient plus foncée et il tombe au fond d'un vase plein d'acide sulfurique concentré, tandis que, dans son état ordinaire, il surnage le liquide. En soumettant le bore à l'action d'une pile de 600 éléments de Bunsen, on a pu le fondre sous forme d'un globule noir, brillant et très-dur; l'expérience a été faite dans une atmosphère d'azote.

(M. DESPRETZ.)

Le bore n'est altéré ni par l'eau froide ni par l'eau bouillante; mais il paraît se dissoudre dans l'eau, et surtout dans une eau alcaline, en lui communiquant une teinte jaune verdâtre : cette dissolution est précipitée par certains sels, le sel ammoniac par exemple; quand on l'évapore à siccité, on obtient un résidu verdâtre et légèrement translucide. Lorsque le bore a été chauffé au rouge blanc dans un gaz qui n'agit pas chimiquement sur lui, il ne peut plus se dissoudre dans l'eau, il se racornit, prend une couleur foncée, et devient assez dense pour se précipiter au fond d'un verre contenant de l'acide sulfurique, ce qui ne lui arrivait pas auparavant.

Le bore est insoluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

Le bore a beaucoup d'affinité pour l'oxygène. Chauffé au contact de l'air à une température de 300° environ, il brûle avec vivacité, en lançant des étincelles rougeâtres, à la manière du charbon en poudre; outre l'acide borique, il se produit de l'azoture de bore. Dans l'oxygène, sa combustion complète est plus difficile, parce qu'il se produit de l'acide borique qui recouvre le bore non brûlé. On peut enlever l'acide borique par des lavages à l'eau; on obtient ainsi un résidu de bore qu'on brûle de nouveau, quand on veut déterminer, par la synthèse, la composition de l'acide borique.

L'expérience se fait facilement dans une petite cloche recourbée remplie d'oxygène et qui repose sur le mercure (*fig.* 466), le bore est introduit dans la partie recourbée de la cloche, chauffée avec une petite lampe à esprit-de-vin.

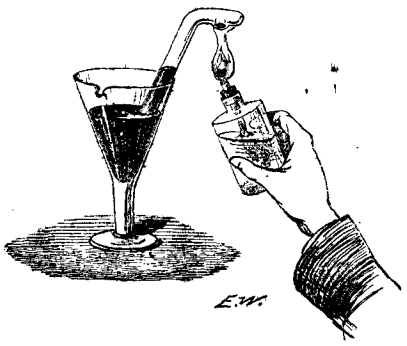


Fig. 466.

Le bore amorphe prend feu par places lorsqu'il est chauffé dans l'hydrogène.

Un mélange de bore et d'azotate de potasse détone avec violence quand on le chauffe au rouge naissant. Le bore décompose, à l'aide de la chaleur, les alcalis hydratés et les carbonates alcalins : dans le premier cas il s'oxyde aux dépens de l'eau et il se dégage de l'hydrogène; en arrêtant la réaction et lavant le résidu, on retrouve sans aucune modification le bore qui n'a pas été oxydé; dans le second il réduit l'acide carbonique des carbonates et il se dépose du charbon. L'acide azotique et l'eau régale oxydent très-facilement le bore et le transforment en acide borique, comme tous les autres corps oxydants qui agissent sur le bore. (Berzelius.)

Le bore n'est point attaqué par une dissolution bouillante de potasse. Il réduit, à une température plus ou moins élevée, la plupart des oxydes ou des sels métalliques.

Le bore absorbe l'azote avec une grande facilité. L'affinité du bore pour l'azote est démontrée par l'expérience suivante : du bore, chauffé dans un courant de gaz ammoniac, dégagé du ballon A, paraît s'enflammer (*fig.* 467) dans le tube BC, où se fait l'opération; une incandescence se manifeste, et le gaz ammoniac est décomposé en azote qui se combine au bore pour former de l'azoture de bore, et en hydrogène qui se dégage et qui peut être enflammé à l'extrémité de l'appareil, ou recueilli à l'aide du tube abducteur F dans l'éprouvette E. L'azoture de bore ainsi produit dégage de l'ammoniaque lorsqu'il est traité par la potasse caustique.

Le bore amorphe réagit sur le bioxyde d'azote ; il s'enflamme avec

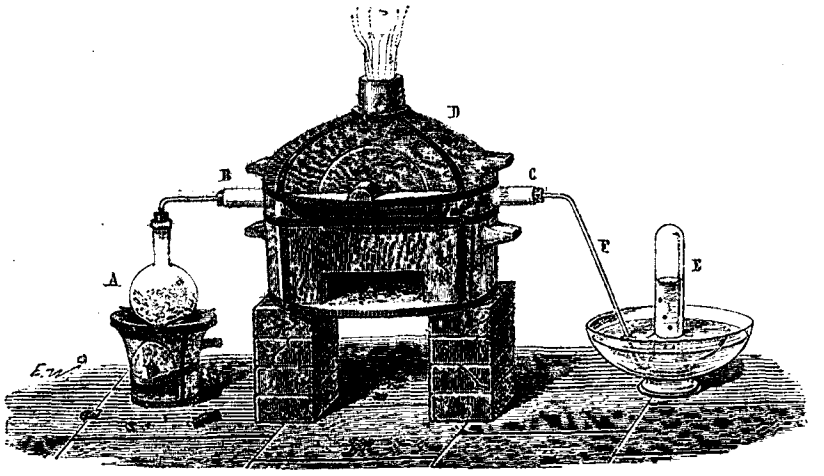


Fig. 467.

une vive incandescence ; il se produit de l'acide borique et de l'azoture de bore.

$$5Bo + 3AzO^2 = 2BO^3 + 3BoAz.$$

Cette expérience très-brillante doit être disposée de la manière suivante : on place, dans un flacon A (*fig.* 468), du cuivre et de l'acide azotique dilué, marquant 17° à l'aréomètre de Baumé ; aussitôt, le bioxyde

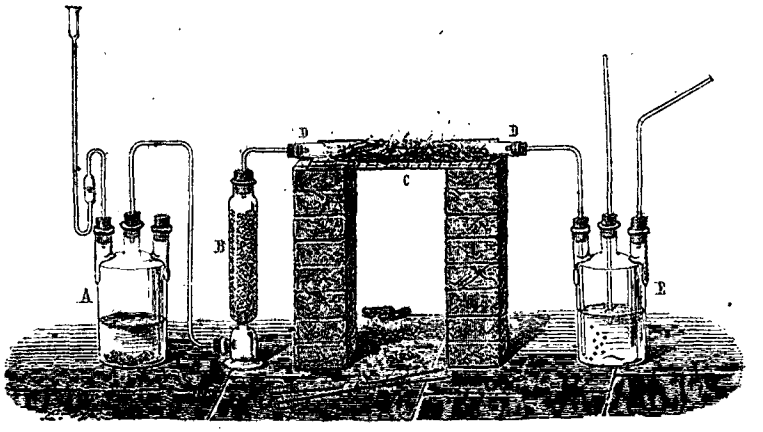


Fig. 468.

d'azote se dégage, passe dans l'éprouvette B garnie de chlorure de calcium et vient réagir sur le bore qui se trouve dans le tube de verre DD, placé sur la grille C et entouré de quelques charbons.

Afin que l'opérateur ne soit pas incommodé par les vapeurs d'acide

hypoazotique résultant de l'action oxydante de l'air sur le bioxyde d'azote, il faut absorber l'excès de ce gaz en le recueillant dans une dissolution de sulfate de fer que l'on place dans le flacon E. (M. WŒHLER.)

Le bore brûle souvent dans le chlore à la température ordinaire, mais généralement il faut le chauffer pour que la réaction se détermine; l'acide chlorhydrique est décomposé par le bore avec dégagement de lumière et de chaleur, il se produit du chlorure de bore. Le brôme réagit sur le bore à la manière du chlore, avec production de bromure de bore.

Le bore chauffé dans un courant de vapeur de soufre se combine avec ce métalloïde pour former du sulfure de bore; avec l'hydrogène sulfuré le bore forme également du sulfure de bore et une combinaison de sulfure de bore et d'hydrogène sulfuré.

Au rouge bien prononcé, le bore prend feu dans la vapeur d'eau avec production d'hydrogène et d'acide borique : une partie se volatilise avec l'eau, et l'autre, en fondant, protége le bore contre l'action de la vapeur. L'acide borique volatilisé cristallise à une assez grande distance de la portion chauffée du tube dans lequel se fait l'expérience, ce qui éloigne l'idée d'un transport mécanique de l'acide borique.

Le bore amorphe fortement calciné avec de l'acide borique ou du borax, colore ces matières vitreuses en noir ou en brun foncé, qui rappelle la couleur de certains silex enfumés. D'autres fois, le bore très-fortement chauffé devient brun-chocolat de manière à permettre qu'on le confonde avec du silicium amorphe. (MM. WŒHLER et H. DEVILLE.)

PRÉPARATION.

On fait fondre de l'acide borique, dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ait perdu toute son eau; quand il est refroidi, on le réduit en poudre fine; l'opération doit se faire promptement afin que cette poudre n'attire pas l'humidité de l'air. On l'introduit avec quelques morceaux de potassium ou de sodium dans un tube de verre fermé à un bout; ce tube est recouvert de lut; on peut aussi employer un tube de cuivre. En chauffant avec quelques charbons, jusqu'à 150° environ, une réaction très-vive se produit avec dégagement de lumière; le potassium s'empare de l'oxygène d'une partie de l'acide borique, met le bore en liberté et se combine avec l'acide non décomposé pour former du borate de potasse :

$$4BO^3 + 3K = 3(KO,BO^3) + BO.$$

En traitant par l'eau le produit de cette réaction, on dissout le borate de potasse et l'acide borique en excès; le bore reste en suspension dans la liqueur sous la forme d'une poudre très-divisée qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec soin après avoir saturé la potasse en excès par l'acide chlorhydrique. (GAY-LUSSAC et THENARD.)

Un second procédé consiste à précipiter une dissolution de fluorure

de potassium par l'acide double qu'on obtient en dissolvant à froid de l'acide borique dans de l'acide fluorhydrique ; ce précipité, qui est très-peu soluble, est lavé avec soin et desséché presque jusqu'au rouge. On le mêle alors avec son poids de potassium qu'on fait fondre en remuant le mélange avec une baguette de fer ; en chauffant au rouge naissant, la réaction se détermine ; la masse est reprise par l'eau, qui dissout le fluorure de potassium et laisse le bore. Dans cette préparation, il faut employer un léger excès de potassium ; en effet, si tout le sel de potasse n'était pas décomposé, il serait très-difficile de l'enlever par des lavages.

Quand on se sert de tubes de verre pour ces opérations, on peut craindre que le potassium ne réduise une partie de la silice du verre et que le bore ne soit mêlé de silicium ; il vaut mieux opérer dans des vases de fer. Comme les dernières eaux de lavage peuvent entraîner un peu de bore, quand le sel soluble est enlevé complétement, on continue à laver avec une eau contenant un peu de chlorhydrate d'ammoniaque ; ce sel est enlevé par un dernier lavage à l'alcool. (Berzelius.)

Le procédé suivant permet d'obtenir d'une manière simple et rapide une grande quantité de ce corps.

On prend 10 parties d'acide borique fondu et grossièrement pulvérisé que l'on mêle avec 6 parties de sodium en fragments ; le tout est projeté dans un creuset de fonte rougi au feu ; on recouvre cette masse avec 4 ou 5 parties de sel marin, et on ferme le creuset avec un couvercle en fonte. Il faut éviter avec le plus grand soin d'introduire dans la matière une substance siliceuse quelconque, attendu que le silicium qui se formerait inévitablement serait assez difficile à séparer ensuite du bore. L'addition du sel marin a pour effet de rendre très-fluide la scorie de borax et d'acide borique qui résulte de l'opération, et qui perd alors toute viscosité. La réaction est terminée quand, après une légère décrépitation, toute la masse s'est fondue. On l'agite alors avec une tige de fer et on la coule dans de l'eau fortement aiguisée d'acide chlorhydrique et contenue dans une terrine profonde. La scorie se divise en fragments excessivement petits, dont toutes les matières, grâce au sel marin, se désagrégent rapidement dans l'eau acide, de sorte que les parties les plus denses du bore vont se déposer au fond de la terrine, le reste se maintenant en suspension. Cette opération se répète plusieurs fois en employant la même eau qui s'échauffe fortement lorsque de la scorie rouge y a été coulée deux ou trois fois. On décante sur un filtre, le bore est lavé avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et enfin avec de l'eau pure. Il est à remarquer que lorsque le lavage se termine, le bore passe au travers du filtre ; ne pouvant remédier à cet inconvénient, il faut recueillir les eaux troubles dans une terrine, en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique et en les laissant s'éclaircir par le repos, il se dépose du bore floconneux très-combustible. Le bore doit être séché sur des briques et à la température ordinaire. La moindre élévation de température suffirait pour en amener quelques parties à

l'incandescence, et alors toute la masse prendrait feu et brûlerait vivement aux dépens de l'oxygène de l'air et de l'eau interposée. Ce phénomène physique est dû à ce que cette poudre verdâtre et amorphe constitue pour le bore un état particulier qui se transforme facilement en une autre variété plus stable, et cela avec dégagement de chaleur et de lumière, sans que sa couleur et son aspect soient modifiés.

Le bore amorphe peut encore se produire dans la réaction de l'acide borique sur l'aluminium. (MM. Wœhler et H. Deville).

Bore graphitoïde.

PROPRIÉTÉS.

Le bore graphitoïde est demi-métallique, ressemblant un peu au sesqui-oxyde de fer cristallisé artificiellement; il a un reflet cuivré qui est sensible dans certains cas et qui dépend de la décomposition de la lumière à sa surface; il est complétement opaque. Un cristal d'une régularité exceptionnelle dont quelques angles ont été mesurés, permettrait de le considérer comme dépendant d'un prisme hexagonal régulier. (M. Sartorius von Walterhausen.) Chauffé au rouge au contact de l'air, il ne s'enflamme pas et semble ne subir aucune altération, tandis que le bore amorphe brûle avec facilité. Il est insoluble dans les acides et les alcalis. Cependant l'acide azotique paraît à la longue le transformer en acide borique.

PRÉPARATION.

En mettant de l'aluminium dans une nacelle placée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, et en faisant passer sur ce métal un mélange de chlorure de bore et d'oxyde de carbone résultant de la réaction du chlore sur un mélange d'acide borique et de charbon, il se forme une grande quantité de chlorure d'aluminium, et il reste dans la nacelle du borure d'aluminium, un peu cassant, cristallin, et présentant des faces de clivage très-nettes et très-brillantes; de larges lames hexagonales offrant un éclat cuivré se remarquent à sa surface. Ce borure est dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans la soude, ou successivement dans ces deux agents : la liqueur laisse déposer des lames hexagonales de bore graphitoïde.

Le borure d'aluminium peut également être obtenu en fondant ensemble du fluoborate de potasse et du sodium. La même réaction s'opère entre l'acide borique ou le borax, la cryolite et l'aluminium en excès, en donnant constamment de l'aluminium combiné au bore, d'où le bore graphitoïde est extrait avec la plus grande facilité. Pour obtenir cette variété de bore avec le fluoborate de potasse, il faut prendre 8 parties de

ce sel qui sont chauffées dans une cornue de porcelaine avec 9 parties de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, et 5 d'aluminium ; le mélange est porté à la température de la fusion de l'argent pendant une demi-heure environ.

En fondant 15 parties d'acide borique anhydre, 10 de spath fluor pur, et 2 parties d'aluminium, on obtient une masse métallique boursouflée, dont les cavités sont tapissées de grandes lames cristallines de bore. (MM. Wœhler et H. Deville.)

Bore cristallisé.

PROPRIÉTÉS.

Le bore cristallisé, appelé aussi *diamant de bore* ou *bore adamantin*, est au bore amorphe ce que le diamant est au charbon commun ; il est transparent et possède une réfringence et un éclat tels, que ses cristaux ne sont sous ce rapport comparables qu'au diamant. C'est à cette extrême réfringence qu'est dû l'aspect métallique des cristaux trop volumineux pour se laisser traverser par la lumière. Il est à présumer que si l'on obtenait du bore incolore et en gros cristaux, il présenterait exactement l'aspect du diamant avec tous ses effets de lumière réfléchie et réfractée. Sa densité est 2,68.

Le bore adamantin se présente avec des couleurs très-différentes, depuis le rouge grenat, foncé au point de produire l'opacité, même sous une faible épaisseur, jusqu'au jaune de miel presque incolore.

Le bore adamantin chauffé à la température de fusion de l'iridium, ne subit aucun changement. A une température élevée, il résiste très-facilement à l'action de l'oxygène ; cependant il s'oxyde à la température où le diamant brûle, mais une petite couche d'acide borique, qui se forme à la surface, empêche l'action de se continuer.

Le bore, chauffé au rouge dans un courant de chlore, s'enflamme et se transforme en chlorure de bore gazeux. Comme il est très-difficile d'avoir du chlore assez sec pour qu'il ne se développe pas de vapeurs au moment où la combustion commence, il se dépose, dans les parois du tube où se fait l'expérience, un sublimé cristallin composé d'acide borique et de chlorure de bore ou d'oxychlorure de bore provenant de l'eau et de l'air contenus dans le chlore.

Chauffé au chalumeau entre deux lames de platine, le bore détermine immédiatement la fusion du métal par suite de la formation d'un borure très-peu réfractaire. L'osmiure d'iridium au contact du bore s'en empare à une haute température et fond sans perdre d'osmium.

Le bore cristallisé se présente sous trois variétés distinctes possédant deux formes cristallines qui ne peuvent être confondues.

Le bore cristallisé, *variété* α, est en lames métalliques d'un éclat égal

à celui du diamant, il paraît noir et opaque. Ce bore est très-clivable, ce qui rend ses cristaux assez fragiles; mais sa dureté est considérable. Il est composé de :

Carbone	2,40
Bore	97,60

Le bore cristallisé, *variété* β, se présente aussi sous forme de cristaux d'une limpidité et d'une transparence parfaites. Ils sont groupés sous forme de prismes longs et échancrés de manière à figurer les dents d'une scie. Quelquefois on en obtient de très-petits, qui sont réellement prismatiques et à huit faces, terminés par des octaèdres. Leur éclat adamantin est extrême; mais leur dureté est un peu moindre que dans la *variété* α. Enfin l'action prolongée des acides, et surtout de l'eau régale, ne paraît pas tout à fait nulle sur leur surface. La composition de ce bore est très-variable. Voici une analyse qui donne une idée des proportions moyennes qui y entrent :

Carbone	4,20
Aluminium	6,70
Bore	89,10
	100,00

Si l'on parvient à produire des cristaux de bore un peu gros et non maclés, cette substance pourra être employée en joaillerie.

Le bore cristallisé, *variété* γ, est le plus dur de tous; vu au microscope il paraît entièrement composé de petits cristaux; à l'œil nu, on en aperçoit aussi de très-nets et de très-distincts, quoique excessivement petits et échappant à la mesure; ce sont eux cependant qui paraissent se rapprocher le plus, du moins approximativement, de la forme octaédrique. La dureté de cette matière est telle, qu'elle ne le cède nullement au diamant et, après son emploi, on la retrouve avec le même degré de finesse qu'auparavant. Elle s'écrase également avec une difficulté extrême; présentant, sous ce rapport, les analogies les plus grandes avec cette variété de diamant que les lapidaires appellent *bord*. Cette variété raie le corindon ou rubis oriental avec la plus grande facilité, si bien que les rubis destinés à supporter les pivots des roues de montres peuvent être percés par de la poudre de bore; avec un cristal de bore, M. Froment a pu rayer un plan de diamant. L'espèce de bore la moins dure a été employée par M. Voorzanger d'Amsterdam pour la taille des diamants, et il a bien réussi quoique l'opération soit longue et exige plus de poussière de bore que de poudre de diamant.

L'École Normale possède dans sa collection de minéralogie un diamant d'une dureté excessive qui a été usé, par le bore, sur les arêtes de l'octaèdre qui présentait d'abord une rainure et deux bords saillants; les bords saillants ont disparu, et dans plusieurs endroits la rainure elle-même a été complétement effacée, ce qui indique une impression très-

profonde. M. Guillot, qui a suivi avec attention la taille de ce diamant, exécutée dans ses ateliers, a observé que tout en usant le diamant, le bore agit avec plus de lenteur que le diamant lui-même, et qu'au bout d'un certain temps l'outil qui porte la poudre de bore s'empâte, ce qui est un indice d'une dureté moindre que celle du diamant; cette observation n'est pas applicable à la variété γ.

Le carbone qui se trouve dans le bore cristallisé peut être considéré comme étant à l'état de diamant. Car l'analyse démontre que plus la quantité de carbone y est forte, plus la transparence paraît augmenter; et cependant, quelques millièmes de carbone noir, et peut-être moins encore, suffisent pour colorer d'une teinte très-foncée les verres dans lesquels le charbon ne peut pas être supposé à l'état combiné avec la matière qu'il colore; il faut admettre également que le carbone a cristallisé avec le bore dont il ne possède pas la forme; mais d'ailleurs rien ne prouve que le diamant ne soit pas lui-même dimorphe et susceptible, dans des circonstances encore inconnues, de prendre la forme du bore.

PRÉPARATION.

Le bore adamantin se prépare en faisant réagir l'aluminium sur l'acide borique. On met dans un creuset de charbon de cornue : 80 grammes d'aluminium en gros morceaux et 100 grammes d'acide borique fondu en fragments. Le creuset de charbon est introduit avec de la brasque dans un creuset de plombagine de bonne qualité, et le tout est mis dans un fourneau à vent qui puisse fondre facilement le nickel pur. La température est maintenue à son maximum pendant cinq heures environ, en ayant bien soin d'enlever avec un ringard toutes les scories qui embarrassent la grille. Après le refroidissement on casse le creuset, et on y trouve deux couches distinctes : l'une vitreuse, composée d'acide borique et d'alumine; l'autre métallique, caverneuse, gris de fer, hérissée de cristaux reconnaissables à leur éclat : c'est de l'aluminium imprégné de cristaux de bore dans toute sa masse. Toute la partie métallique est traitée par une lessive de soude moyennement concentrée et bouillante qui dissout l'aluminium, puis par l'acide chlorhydrique qui enlève le fer, enfin par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique pour extraire les traces de silicium que la soude aurait pu laisser mélangé au bore. Cependant le bore n'est pas encore pur; il contient à l'état de mélange des plaques d'alumine qui peuvent être enlevées mécaniquement dans la plupart des cas, sinon il faut employer le procédé suivant, qui est applicable aux plaques d'alumine pénétrées de cristaux de bore et dont on veut extraire les cristaux qui sont quelquefois fort beaux. Il arrive souvent que la digestion un peu prolongée avec de l'acide fluorhydrique favorise la dissolution de l'alumine; quand il n'en est pas ainsi, il faut fondre le bore mélangé d'alumine avec de l'acide phosphorique vitreux en maintenant au rouge le creuset de porcelaine, où se

fait l'opération. Il faut une température très-élevée pour que le bore adamantin décompose l'acide phosphorique, ce qui se reconnaît à un petit dégagement d'hydrogène dont la flamme est colorée par le phosphore. Le mélange ainsi préparé est enlevé pendant que le creuset est encore chaud ; autrement il faudrait casser le creuset auquel l'acide phosphorique adhère fortement. La matière est mise en digestion avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique qui dissout l'acide phosphorique et un peu de phosphate d'alumine formé pendant l'opération précédente. Mais la plus grande partie du phosphate d'alumine reste sous la forme d'une poussière cristalline mélangée au bore et qui ne peut être attaquée que par la potasse ou la soude caustiques, en chauffant au rouge très-sombre. En reprenant par l'eau, le mélange de phosphate et d'aluminate de potasse ou de soude se dissout ; le résidu soumis à une digestion prolongée avec l'acide chlorhydrique abandonne le bore pur.

La *variété* β s'obtient toutes les fois que de l'acide borique est maintenu en contact avec un excès d'aluminium dans un creuset de charbon de cornue à une haute température, et pendant longtemps ; l'opération dure au moins cinq heures.

La *variété* γ est produite en épuisant à plusieurs reprises l'action de l'acide borique en grand excès sur l'aluminium et à une température telle que tout l'acide borique soit volatilisé très-rapidement. Pour obtenir 1 à 2 grammes de cette matière, il faut volatiliser en vases clos dans des appareils de charbon de cornue, convenablement adaptés à l'expérience, 20 ou 30 grammes d'acide borique chauffé chaque fois pendant deux ou trois heures. Il reste alors dans le creuset une masse caverneuse, rouge-chocolat-clair, tout à fait semblable à la variété de diamant connue sous le nom de *bord*, hérissée de cristaux de bore d'un très-grand éclat. Le fer et l'aluminium qui l'accompagnent sont enlevés au moyen de la soude et de l'acide chlorhydrique ; mais l'alumine ou plutôt le corindon dont le bore est imprégné résiste à tous les agents de dissolution qui n'attaquent pas le bore.

Toutes les variétés polymorphiques du bore peuvent être transformées les unes dans les autres par un procédé fort simple. On brasque un creuset de terre avec du bore amorphe, comme on le ferait avec du charbon de bois, et on y introduit un morceau d'aluminium à une température élevée, l'aluminium se charge du bore et le laisse cristalliser par refroidissement. Quand on dissout ensuite le métal au moyen de la soude et de l'acide chlorhydrique, on extrait d'abord du bore adamantoïde qui se rend aussitôt à la partie inférieure du vase où l'on opère, et du bore graphitoïde, qui entre en suspension dans la liqueur avec la plus grande facilité. C'est un moyen de transformer le bore d'une origine quelconque en bore cristallisé qui, jusqu'à présent, n'a pu être obtenu directement qu'au moyen de l'acide borique et de l'aluminium.

COMBINAISONS DU BORE AVEC L'OXYGÈNE.

ACIDE BORIQUE. BO^3.

B.....	136,15	.....	31,22
O^3.....	300,00	.....	68,78
	436,15	.....	100,00

HISTORIQUE.

L'acide borique fut découvert par Homberg; il l'obtint en distillant un mélange de borax et de sulfate de fer; plus tard Lémery le jeune le prépara en traitant le borate de soude par un acide; jusqu'à l'époque de la découverte du bore par Gay-Lussac et Thenard, l'acide borique a été considéré comme un corps simple.

Il a porté successivement les noms de *sel sédatif*, *sel narcotique* et *acide boracique*, nom tiré du borax dont on l'extrait ordinairement.

PROPRIÉTÉS.

Ce corps se présente en cristaux lamelleux, incolores, inodores, d'une saveur faible; 100 parties d'eau à 20° dissolvent 4 parties d'acide borique et 34 parties à 100°. Une dissolution froide d'acide borique colore en rouge vineux la teinture bleue de tournesol, à la manière des acides faibles; mais une dissolution saturée à chaud donne au tournesol une teinte pelure d'oignon. La dissolution d'acide borique aiguisée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique colore en brun un papier de curcuma qu'on fait sécher ensuite, et l'hématine en bleu, comme le ferait un alcali.

La dissolution d'acide borique dans l'alcool brûle avec une flamme verte qui sert souvent à caractériser cet acide.

L'eau qui tient en dissolution ou en suspension de l'acide borique, et que l'on distille rapidement dans une cornue de verre, entraîne une certaine quantité d'acide borique qui se dépose dans le dôme de la cornue ou dans le récipient sous forme de paillettes incolores et micacées; avec une dissolution d'acide borique dans l'alcool on obtiendrait le même résultat, qui n'aurait pas lieu, si ces véhicules tenaient un alcali en dissolution.

La coloration verte de la flamme d'une dissolution alcoolique d'acide borique ne peut être bien distinguée qu'en l'agitant. Lorsqu'il n'y a qu'une petite quantité de cet acide, il faut mettre du coton dans la dissolution et remuer avec une baguette de verre; il est alors facile d'en reconnaître des traces. La coloration verte, produite par l'alcool contenant de l'acide borique, provient probablement de la formation d'un *éther borique* volatil; c'est pourquoi l'alcool doit être concentré pour brûler avec une flamme verte, lorsqu'il est faible, il brûle avec une flamme

bleue. Les bases fortes empêchent l'acide borique de communiquer une coloration verte à la flamme de l'alcool, parce qu'il ne peut pas se former d'éther borique; en ajoutant de l'acide sulfurique, la flamme redevient verte, mais la nuance n'est plus aussi belle que lorsque l'acide est en liberté, le sulfate qui se forme exerçant aussi une action sur la flamme. L'acide tartrique et les tartrates possèdent également la propriété d'empêcher l'acide borique de colorer la flamme en vert. Pour arriver à n'avoir pas de flamme colorée il faut employer au moins 10 équivalents d'acide tartrique pour 1 d'acide borique. Lorsque la dissolution alcoolique d'un pareil mélange est enflammée, on n'observe de flamme verte que lorsque l'acide tartrique commence à se carboniser fortement par suite de l'évaporation de l'alcool. L'acide paratartrique, l'acide citrique et les autres acides organiques fixes se comportent comme l'acide tartrique, seulement, il en faut des quantités beaucoup plus considérables pour obtenir le même effet.

L'acide phosphorique empêche aussi la coloration verte. Dans tous les cas, une addition d'acide sulfurique fait renaître cette propriété caractéristique de l'acide borique.

Lorsqu'on chauffe à une température d'un rouge sombre de l'acide borique cristallisé, une partie de l'acide se trouve entraînée par l'eau de cristallisation qui se volatilise; mais l'acide borique anhydre entre en fusion au rouge sombre et ne se volatilise qu'à une température très-élevée.

L'acide borique est un acide très-faible; à la température ordinaire, il décompose les carbonates, mais la plupart des autres acides le déplacent de ses combinaisons salines. Le borate de soude en dissolution dans l'eau est décomposé par l'acide sulfureux, par le chlore, le brôme, l'iode et même par le soufre, qui forme dans ce cas un polysulfure alcalin et un polysulfite. Quand on ajoute un excès d'acide borique dans une dissolution de borate de potasse, jusqu'à ce qu'elle rougisse le tournesol, elle prend une réaction alcaline si l'on y verse ensuite un excès d'eau. Toutefois, en raison sans doute de sa fixité, l'acide borique décompose à une température élevée des sels qui contiennent des acides plus énergiques mais moins fixes que lui. Si, par exemple, on calcine de l'acide borique avec du sulfate de soude, il se produit du borate de soude et de l'acide sulfurique qui se dégage et se décompose en acide sulfureux et en oxygène. Les phosphates sont aussi décomposés par l'acide borique.

L'acide borique fondu ne décompose pas le chlorure de sodium; mais il suffit de la présence d'une petite quantité d'eau pour qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique et formation de borate de soude.

(M. H. Rose.)

L'acide borique fondu a une densité de 1,83, tandis que celle de l'acide cristallisé n'est que de 1,48.

L'acide borique dissout par fusion les oxydes métalliques, avec les-

quels il forme des masses vitreuses différemment colorées, qui servent à caractériser ces oxydes.

L'hydrogène et le charbon sont sans action sur l'acide borique; toutefois, lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de charbon et d'acide borique chauffé au rouge vif, le charbon s'empare de l'oxygène de l'acide borique, et le chlore forme avec le bore du chlorure de bore, liquide très-volatil, qu'on peut recueillir dans des réfrigérants entourés de glace et de sel marin.

Le charbon agit de la même manière à une température élevée sur l'alumine ou sur la silice, et peut, en présence du chlore, former du chlorure d'aluminium ou du chlorure de silicium.

L'affinité du charbon pour l'oxygène, jointe à celle du chlore pour le bore, l'aluminium ou le silicium, détermine donc une décomposition que le chlore seul ou le charbon ne pourrait pas produire.

L'acide borique chauffé avec le potassium cède son oxygène à ce métal, et se décompose en bore et en oxygène qui s'unit au potassium ; il se forme de la potasse qui se combine avec de l'acide borique non décomposé pour produire du borate de potasse. Nous rappellerons que c'est au moyen de cette réaction que Gay-Lussac et Thenard ont isolé le bore.

L'acide borique cristallisé contient 43 pour 100 d'eau : il a pour formule $BO^3,3HO$. A 160°, il se change en un corps vitreux, homogène, qui retient la sixième partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé. Il reste donc un hydrate $(BO^3)^2,HO$ qui correspond par sa composition au borax anhydre $NaO,2BO^3$. (Ebelmen et M. Bouquet.)

Chauffé à une température plus élevée, l'acide borique se transforme en acide anhydre; le dégagement du dernier équivalent d'eau entraîne une certaine quantité d'acide borique.

L'acide déshydraté ne perd plus de son poids par une fusion prolongée au rouge : il forme alors un verre transparent qui s'étire en fils très-déliés.

Les plaques d'acide borique fondu qu'on laisse refroidir se fendillent avec bruit, et chaque fissure devient lumineuse dans l'obscurité.

Cet acide, d'une transparence parfaite quand il vient d'être coulé, devient opaque au bout d'un certain temps. Il absorbe peu à peu l'humidité de l'air.

Les caractères distinctifs de l'acide borique sont : la coloration verte qu'il fait prendre à la flamme de l'alcool et la coloration brune que sa dissolution aqueuse additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique fait prendre au papier de curcuma. La production du fluorure de bore est un réactif sensible pour déceler de petites quantités d'acide borique. (Voy. *Fluorure de bore.*)

ANALYSE.

On détermine la quantité d'oxygène que contient l'acide borique en

évaluant l'augmentation que subit un poids connu de bore quand on le chauffe dans l'air ou dans l'oxygène de manière à le transformer en acide borique. Il est préférable d'opérer l'oxydation du bore au moyen de l'acide azotique. On obtient ainsi pour la composition de cet acide :

Bore.....	31,22
Oxygène.....	68,78
	100,00

On représente généralement l'acide borique par la formule BoO^3, d'où l'on déduit pour l'équivalent du bore le nombre 136,15. L'équivalent de l'acide borique devient alors :

Bo.....	= 136,15
O^3.....	= 300,00
BoO^3.....	= 436,15

2 équivalents d'acide borique se combinent avec 1 équivalent de soude pour former le borax ($NaO,2BoO^3$).

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION.

L'acide borique existe dans la nature, combiné tantôt à la magnésie (*boracite*), tantôt à la soude (*borax*) : c'est sous cette dernière forme qu'on le rencontre dans certains petits lacs salés, aux Indes, dans les montagnes du Thibet, dans l'île de Ceylan, dans la Tartarie méridionale, en Transylvanie, en Saxe près d'Halberstadt, dans les eaux-mères des salines de Bex en Suisse (M. Baup), dans les eaux thermales de Wiesbaden et d'Aix-la-Chapelle (M. Fresenius), dans celles d'Olette (Pyrénées-Orientales) (M. Bouis) dans celles de Bagnères de Luchon, de Barèges, de Cauterets, de Labanère et de Vichy ; il existe également dans le feldspath des Pyrénées, dans la pegmatite de l'Aveyron, dans les potasses du commerce et dans les cendres des végétaux. (M. Filhol.)

L'acide borique libre se rencontre quelquefois sous forme de masses pailletées dans les cratères des volcans où il a été découvert par MM. Lucas et Maraschini, ainsi qu'aux environs de Sasso, près de Toscanella, d'où lui vient le nom de *sassolin* que lui donnent quelques minéralogistes. Mais, le plus souvent, il existe en dissolution dans les eaux de certains lacs ; il y est amené par des jets de vapeurs ou fumarolles qui, s'échappant de l'intérieur de la terre, sont reçues dans ces eaux où elles laissent au bout de quelque temps un centième à un centième et demi d'acide borique. Ces fumarolles traversent un terrain composé de psammite calcaire, de calcaire brun compacte en lits minces et souvent interrompu par du silex corné, de marne et d'argile schisteuse, ce qui indique que le foyer est placé au-dessous des assises les plus basses du terrain de sédiment inférieur renfermant le calcaire alpin.

Ce sont des gisements de cette nature, découverts en Toscane dans le courant de l'année 1776 par Hœfer et Mascagny, qui fournissent actuellement la plus grande partie de l'acide borique consommé en Europe. Les principaux gisements sont ceux de Cherchiajo, de Castel-Nuovo, de Monte-Rotondo, de Serrazano, de San Eduardo de Lago, de San-Federigo, de Larderello, de Lustignano et de Monte-Cerboli ; ce dernier a une étendue de 200 mètres de long sur 100 de large. Lorsque les fumarolles sont situées sur le penchant des collines, la vapeur s'échappe à travers les fissures des rochers en se répandant dans l'air; le plus souvent ces bouches de vapeur se trouvent dans le fond des vallées et traversent, comme nous venons de le voir, des masses d'eau où elles abandonnent, outre l'acide borique, des sulfates de magnésie, de chaux, d'ammoniaque et de fer; les parois des fissures sont tapissées de soufre et dans le mélange gazeux qui se dégage il se trouve une grande quantité d'acide sulfhydrique.

L'ensemble de ces phénomènes peut s'expliquer en supposant dans l'intérieur de la terre une source de sulfure de bore qui peut se trouver de temps en temps en contact avec l'eau et produit alors avec un grand dégagement de chaleur de l'acide borique et de l'hydrogène sulfuré.

$$BoS^3 + 3HO = BoO^3 + 3HS. \quad \text{(M. Dumas.)}$$

L'acide sulfhydrique traverse des terrains poreux où il est en partie brûlé par l'oxygène atmosphérique; il se forme de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux ; ce dernier, au contact de l'acide sulfhydrique non décomposé, donne de l'eau et un dépôt de soufre.

Les gaz recueillis à l'aide d'un appareil spécial ont présenté la composition suivante :

Acide carbonique	57,30
Azote.....	34,80
Oxygène.....	6,57
Acide sulfhydrique....	1,33
	100,00 (M. Payen.)

Des analyses plus récentes ont démontré l'absence complète d'oxygène, et la présence d'hydrogène et d'hydrogène carboné.

(MM. C. Deville et Leblanc.)

L'acide borique se trouve en Toscane, dans de petits lacs naturels ou artificiels qui portent le nom de *lagoni*. Sous ces lagoni viennent déboucher de petits cratères appelés *soffioni*, d'où s'échappe continuellement de la vapeur d'eau chargée d'acide borique qui se dissout dans l'eau des lagoni.

L'intermédiaire d'une masse d'eau recouvrant les fumarolles est nécessaire pour obtenir l'acide borique. Quand la vapeur d'eau sort à travers un terrain sec, cette vapeur, en se condensant, donne naissance à des filets d'eau parfaitement pure, qui ne contient pas la plus légère

trace d'acide borique, de plus les terres qui avoisinent les fumarolles fussent-elles même humides, ne renferment pas la moindre proportion de cet acide. Enfin, si l'on prend des terres dans un de ces effluves volcaniques d'où s'échappent des vapeurs et des gaz, elles seront également privées d'acide borique. Il semble résulter de ces faits que l'acide borique, amené des profondeurs de la terre par la vapeur d'eau à une haute température, se dépose le long des canaux souterrains que traverse cette vapeur; que la masse d'eau recouvrante s'introduit dans les canaux, et que par le mouvement continu d'oscillation qu'elle reçoit, elle lave ces canaux et elle est ramenée à la surface chargée d'une partie de cet acide. Peut-être aussi que la condensation même de l'acide borique ne peut pas avoir lieu quand les canaux qui amènent les vapeurs sont en partie remplis par les eaux des lacs au milieu desquels les jets de vapeurs et de gaz se dégagent. Ce qui conduirait à admettre cette dernière opinion, c'est que, lorsque la pression des eaux superficielles est trop grande, les jets de vapeur sont refoulés à l'intérieur après une lutte de peu de jours, souvent même de quelques heures, les vapeurs abandonnent le lagone, et se créent une autre issue. Quelquefois sans fuir complétement le bassin, elles se déplacent seulement, et, quittant le centre, où la pression est le plus grande, elles se portent sur un des points de la circonférence du lagone. (Dufrenoy.)

Voici quelques observations qui tendent à prouver que l'acide borique est apporté par la vapeur même.

Quand, par suite d'éboulements ou autres causes analogues, un soffione vient à être comprimé, sans pouvoir trouver une issue à la surface du sol, la vapeur, sous l'effet de cette compression, dépose dans la partie supérieure du canal qu'elle occupe, et souvent en quantité assez grande, une substance à structure cristalline, savonneuse au toucher, d'une saveur fraîche et acidule, qui a reçu le nom de *larderellite;* l'analyse a démontré que ce minéral était du borate d'ammoniaque, dont les dépôts se rencontrent partout où se trouvent des vapeurs comprimées. (M. Emilio Rechi.) Ce sel se présente sous la forme de petits tubes, souvent obstrués à l'extrémité qui, dans ce cas, affecte une forme mamelonnaire très-avancée qu'explique fort bien leur mode de formation. La larderellite est parfois mélangée à des morceaux détachés des terrains où s'est formé le dépôt, et qui sont ordinairement des schistes assez durs, désagrégés par la force du soffione lui-même, et qui se sont trouvés emprisonnés ensuite dans le produit solide, que ce soffione même y a déposé peu à peu. En résumé, l'observation de la constitution physique des dépôts de larderellite et les circonstances dans lesquelles ils se rencontrent, seraient à elles seules une preuve que l'acide borique se trouve apporté dans l'eau des lagoni par la vapeur même; il en existe encore une seconde, basée sur la présence de l'acide borique dans les eaux de condensation des vapeurs qui sont destinées à chauffer les chaudières d'évaporation.

Lorsqu'un soffione doit être utilisé pour la production de l'acide borique, il s'agit de le transformer en lagone ; pour cela, on aplanit

Fig. 409.

d'abord la partie du sol, qui entoure le point d'où sort cette vapeur,

sur une étendue en rapport avec la force du soffione. Quelquefois on l'étend assez considérablement pour former un seul lagone avec plusieurs soffioni rapprochés (*fig.* 469). Le terrain étant aplani, on creuse les fondements du mur circulaire qui doit former les parois d'un bassin dans lequel sera renfermé le soffione. Enfin on construit ce mur en maçonnerie : cette dernière consiste en pierres schisto-alumineuses, reliées par un ciment hydraulique formé de chaux maigre et de sable, ou mieux de *pouzzolane*, substance qui se trouve en abondance dans ces localités. Afin de faciliter le travail, on a dû préalablement faire passer le jet de vapeur dans une sorte de cheminée carrée en bois, qui lui donne issue dans l'air au-dessus de la hauteur d'un homme. Dans ce but, quand la bouche du soffione se trouve débarrassée des boues et des pierres qui l'obstruent presque toujours, on place, précisément au-dessus, cette cheminée de bois et on ferme hermétiquement avec de l'argile toutes les ouvertures qui restent inférieurement, et qui pourraient livrer passage à la vapeur; ce qui gênerait le travail. On ne saurait, en effet, prendre trop de précautions; les brûlures de ces vapeurs sont très-douloureuses et souvent mortelles.

Les murs formant les parois des lagoni doivent avoir une largeur de 40 à 50 centimètres. Ils sont munis, à un certain point de leur contour et à la hauteur du sol intérieur, d'une ouverture qui, à l'aide d'un tampon de bois, s'ouvre et se ferme à volonté et sert à vider le lagone. Comme il vient d'être décrit, ce lagone, achevé, est rempli d'eau, après toutefois qu'on a enlevé la cheminée de bois adaptée sur l'ouverture du soffione. Ce dernier soulève immédiatement le liquide et continue à y barboter avec violence après lui avoir communiqué en quelques minutes une chaleur de 100°. Certains soffioni supportent et soulèvent 4 mètres d'eau. La température de ces soffioni surpasse toujours 100°. Cependant elle est variable d'un soffione à l'autre de 104 à 115°.

Les lagoni sont disposés tous de manière à former des files de six à dix, douze bassins, et même quelquefois plus, qui se déversent les uns dans les autres. Le premier lagone de chaque file qui prend le nom de *lagone di riprersa*, est rempli d'eau douce, généralement de l'eau des rivières ou des torrents voisins. Quand cette eau y a séjourné vingt-quatre heures, elle passe dans le lagone inférieur, où elle reste le même espace de temps; puis de là dans le lagone suivant, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la file des lagoni soit épuisée.

Le liquide provenant du dernier lagone de la file A, troublé par la boue que portent toujours avec elles les vapeurs des soffioni et qui se tient en suspension dans l'eau, est abandonné au repos dans les *vasques* B, C, C. Les vasques sont des bassins carrés, construits en maçonnerie, aussi longs, larges et bas que possible. Celles qui sont établies maintenant ont les dimensions de 5 mètres de long sur 3,50 de large et 1,50 de haut. Elles sont pourvues, au bas d'une de leurs parois, d'une ouverture

assez grande, qu'on ferme à l'aide d'une pierre maintenue avec un lut argileux, et qui est destinée à enlever le dépôt boueux. Elles ont en outre une seconde ouverture qui se ferme à l'aide d'une bonde en bois *b*, et qui sert à laisser sortir le liquide une fois éclairci pour aller de là dans les chaudières. Pendant longtemps l'évaporation se faisait au feu de bois, ce qui rendait l'opération dispendieuse et aurait empêché cette industrie de lutter avec le borax des Indes ; en effet, les eaux des vasques contiennent en moyenne 0,3 pour 100 d'acide borique. En comparant cette pauvreté des liquides avec une fabrication journalière de près de 4,000 kilogrammes, on voit que la quantité d'eau évaporée dans les dix fabriques qui forment l'ensemble de l'exploitation, s'élève au chiffre énorme de 1,330,000 kilogrammes par jour; aussi il est facile de comprendre l'importance de l'amélioration de M. Larderel qui eut l'idée de remplacer le combustible très-rare dans ce pays, par la chaleur perdue des soffioni.

Le soffione couvert, ainsi utilisé, porte le nom de *soffione couvert a vespajo*. On entoure le soffione d'une fosse assez large, puis on construit un conduit en maçonnerie de forme carrée, commençant dans l'intérieur de la fosse, à proximité du jet de vapeur même, et prolongé jusque sous les chaudières, pour le chauffage desquelles cette vapeur est destinée. La fosse est creusée autour du soffione, l'ouverture par laquelle s'échappe la vapeur est remplie de cailloux, d'abord assez gros, puis d'autres plus petits; et enfin, la dernière couche de petits cailloux est recouverte de mortier hydraulique, de manière à boucher jusqu'aux plus petits interstices qui pourraient livrer passage à la vapeur. Le soffione ne peut s'échapper que par le conduit préalablement établi, et qui commence au-dessous de la couche de mortier.

Un inconvénient existait dans ce système, c'est que chaque fois qu'un soffione était appliqué au chauffage, il n'était nullement utilisé comme producteur d'acide borique. Dans le but d'éviter cette perte, on établit maintenant des *lagoni couverts*.

Le mode de construction de ces lagoni est le même que celui des lagoni ordinaires, si ce n'est que les murs destinés à supporter la voûte sont beaucoup plus gros, ils ont au moins 1 mètre de largeur. Deux ouvertures se trouvent réservées dans ces murs : l'une supérieure pour faire entrer le liquide dans le lagone, et l'autre inférieure pour le vider; une troisième est également ménagée pour faire passer une cheminée en bois, inclinée presque horizontalement, et qui sert à conduire la vapeur en dehors des murs du lagone. De plus, ce mur offre, au-dessus des fondations, une solution de continuité, qui est destinée à servir de porte d'entrée dans le lagone pendant tout le temps de la construction de la voûte. Ceci achevé, un échafaudage, ayant la forme de la voûte à établir, est placé, puis la maçonnerie est exécutée comme dans les travaux ordinaires. Cette voûte est percée de deux orifices; l'un sur le tiers de sa hauteur; l'autre, au sommet même de la voûte, est sus-

ceptible de pouvoir être fermé hermétiquement à l'aide d'une seule pierre enduite de mortier. Le travail en étant arrivé à ce point, on enlève la charpente, puis la cheminée ; ensuite, de l'extérieur, on mure, et la porte qui avait été ménagée pour les besoins du travail, et l'ouverture par laquelle la cheminée de bois conduisait la vapeur au dehors. Cette dernière sort alors par l'ouverture laissée à la partie supérieure, et il suffit de la fermer pour que la vapeur se précipite immédiatement dans le conduit qui lui a été destiné.

Cette innovation a permis d'utiliser la vapeur des soffioni : soit pour fournir de l'acide de la même manière qu'en les transformant en lagoni ordinaires; soit pour chauffer les chaudières d'évaporation. La vapeur du soffione, étant comprimée, abandonne plus complétement l'acide qu'elle contient.

Les anciens appareils évaporatoires sont formés de quatorze chaudières de plomb, de 2^m,90 à 3 mètres de superficie sur 0^m,35 de profondeur, supportées par de forts chevrons en bois au-dessus d'une maçonnerie en gradins disposée sous forme de galerie basse dans laquelle circule la vapeur, ainsi que le représente la figure 469 (la place n'a permis de représenter que cinq chaudières D, D, D). Toutes les chaudières peuvent, à l'aide de siphons *s*, *s*, *s*, se vider successivement les unes dans les autres. Les plus élevées reçoivent l'eau des vasques mêmes : on en remplit les six premières chaudières ; quand le liquide est suffisamment évaporé, il est vidé dans les quatre suivantes; puis il passe dans les trois avant-dernières, d'où il est décanté dans la dernière E; là, le liquide se concentre jusqu'à ce qu'une pellicule se forme à sa surface : alors, à l'aide d'un siphon, on le fait passer dans un conduit qui le mène aux cristallisoirs.

Ce système de chaudières est maintenant remplacé par un autre qui donne des résultats plus satisfaisants. Ces chaudières consistent en une immense nappe de plomb inclinée de 1 sur 15 ayant une longueur de 85 mètres, au moins, sur 2 mètres de large, et présentant des ondulations formées de 55 en 55 centimètres par un pli donné à la surface du plomb. Ces chaudières, dites *à cannelures*, sont soutenues par des chevrons en bois au-dessus d'une galerie ou fosse en maçonnerie, dans la longueur de laquelle circule la vapeur fournie par un lagone couvert. A leur extrémité inférieure se trouve placée une chaudière ayant une profondeur de 0^m,35 sur 4^m,25 de long et 2^m,00 de large. Chauffée également par un soffione, cette chaudière sert de réservoir à l'eau concentrée que fournit continuellement la chaudière à cannelures qui s'y déverse. Le liquide, après s'être reposé dans les vasques, est décanté dans une chaudière plate d'où il s'écoule uniformément par un trop plein denté, sur cette grande nappe de plomb, de manière à ne passer que goutte à goutte dans le réservoir. Un de ces appareils évapore jusqu'à 20,000 litres d'eau par jour. Quand les chaudières sont neuves l'évaporation y est beaucoup plus considérable que quand elles

ont servi déjà un certain temps à cause d'un dépôt de sulfate de chaux qui s'attache au plomb même, en y formant une couverte très-adhérente, souvent de l'épaisseur d'un doigt, d'une compacité et d'une dureté considérables. La quantité en est telle que tous les deux ou trois mois, il est indispensable de battre ces chaudières avec des maillets en bois et de les racler pour enlever cette couche de sulfate de chaux qui nuit énormément à la transmission de la chaleur de la chaudière au liquide.

La chaleur du liquide dans les chaudières est de 68 à 75° ; cette température offre l'avantage d'éviter une perte d'acide borique, qui serait certainement notable si l'évaporation se faisait à une température plus élevée, au point de l'ébullition par exemple.

On dispose ordinairement plusieurs chaudières qui sont réunies parallèlement; cet assemblage de plusieurs appareils évaporatoires constitue un *fourneau*. Chaque fourneau a ses vasques pour la clarification du liquide et un cristallisoir.

Un cristallisoir est une réunion de cuves en bois A,A (*fig.* 470), de 0^{m},90

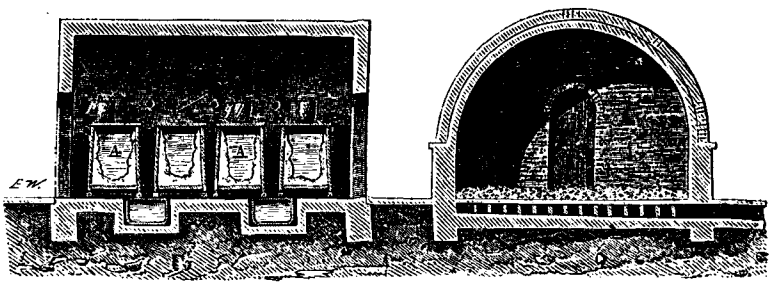


Fig. 470. *Fig.* 471.

environ de hauteur sur un diamètre moyen de 0^{m},95, percées, au fond, d'un trou que l'on bouche avant de remplir avec une bonde en bois ayant une longueur telle qu'elle apparaisse au-dessus du niveau du liquide quand la cuve est remplie.

Le travail des chaudières est de toute régularité. Le matin, les ouvriers en commencent le balayage au sommet, envoient petit à petit, d'une cannelure dans une autre, le liquide en avant ainsi que le sulfate de chaux pulvérulent qui se trouve au fond. De cette manière, celui-ci se réunit, et quand il se trouve en assez grande quantité, on l'enlève de la chaudière avec des écopes en bois, pour le jeter dans de petites cuves, placées sur les côtés des chaudières, où ce liquide boueux se clarifie; le lendemain il est remis dans la chaudière. Quand tout le liquide de la chaudière est parvenu dans les cannelures inférieures à un point de concentration convenable, on le chasse dans le réservoir chaudière appelé généralement *chaudière à sel*. Le liquide est alors clarifié défini-

tivement, et passe à l'aide d'un siphon dans un conduit en briques qui le mène dans le cristallisoir. Cette opération porte le nom de *scaldajata*. Après un refroidissement de quatre jours, on vide les cuves du cristallisoir ; l'eau mère s'écoule dans un puits en maçonnerie ; elle est ensuite renvoyée, à l'aide d'une pompe, au milieu de la chaudière cannelée.

(M. PÉCHINEY-RANGOT.)

L'acide borique se recueille dans le cristallisoir d'une manière très-simple. On détache à l'aide d'une écope en bois l'acide qui tapisse les parois et le fond des cuves qui ont été vidées et on le met dans des paniers d'osier *p, p* (*fig.* 470), où on le tasse, afin de le débarrasser autant que possible de l'eau qu'il pourrait tenir interposée. Après l'avoir laissé égoutter plusieurs heures, on le porte dans une étuve (*fig.* 471) carrelée en briques et chauffée par un courant de vapeur provenant d'un soffione. Il est remué plusieurs fois à l'aide de pelles ou de râteaux ; puis quand il est sec, on le transporte au magasin central. Dans ce magasin on réunit l'acide fourni dans une semaine par toutes les fabriques. Cette précaution est observée, afin d'avoir un produit homogène ; en effet, certains acides contiennent 5 p. 100 d'impuretés, tandis que d'autres en contiennent jusqu'à 25 p. 100 et quelquefois plus. Ces différences proviennent de la nature des terrains où se trouvent les diverses fabriques.

Voici les résultats de plusieurs analyses d'acide borique brut :

Acide borique pur et cristallisé	76,494
Sulfate de manganèse	traces.
Sulfate de fer	0,365
Sulfate d'alumine	0,320
Sulfate de chaux	1,018
Sulfate de magnésie	2,632
Sulfate d'ammoniaque	8,508
Sulfate de soude	0,917
Sulfate de potasse	0,369
Chlorhydrate d'ammoniaque	0,298
Acide sulfurique combiné avec l'acide borique	1,322
Acide silicique	1,200
Eau de cristallisation des sels	6,557
Substances organiques	traces.
	100,00

(M. WITTSTEIN.)

Acide borique pur et cristallisé	74,00 à 84,00
Sulfates de magnésie, d'ammoniaque, de chaux	14,00 à 8,00
Chlorure de fer, alun	
Argile, sable, soufre	2,50 à 1,25
Eau hygroscopique dégagée à 35°	7,00 à 5,75
Matière organique azotée	2,50 à 1,00
Chlorhydrate d'ammoniaque	
Acide chlorhydrique	
Acide sulfhydrique	
	100,00 à 100,00

(M. PAYEN.)

Acide borique cristallisé	84,00
Sulfates d'ammoniaque, de magnésie, Alun	10,50
Eau hygrométrique	2,50
Sulfate de chaux, matières insolubles	2,50
Acide sulfurique libre, matière organique	0,50
	100,00

(M. Pechiney-Rangot.)

L'acide borique de Toscane contient de 16 à 26 pour 100 de substances étrangères. Donc, tous les frais d'emballage, de transport, etc., sont supportés en pure perte par le consommateur. Cette dépense inutile, qui nuit beaucoup aux débouchés de ce produit, pourrait être évitée en épurant l'acide borique sur place. Un simple lavage méthodique suffirait, si, avant de verser les liqueurs dans les cristallisoirs, on prenait la peine d'éliminer le sable et l'argile par une décantation soignée ; les eaux de lavage donneraient des cristaux d'acide borique à épurer ; et les eaux mères pourraient être distillées avec de l'hydrate de chaux, peu coûteux dans cette localité : elles donneraient ainsi de l'ammoniaque vendable.

L'acide borique épuré, séché, tel qu'il est livré au commerce devrait être encore diminué de poids en poussant sa dessiccation au terme que permet une température de 100° : on éliminerait ainsi la moitié de l'eau de cristallisation, et 100 kilogrammes d'un pareil acide représenteraient plus de 150 kilogrammes d'acide brut tel qu'il est expédié maintenant. Les frais de cette épuration seraient très-largement compensés par la diminution des frais d'emballage, de transport, etc. ; les applications devenues plus faciles, avec un acide plus constant dans sa composition, en développeraient les débouchés.

(M. Payen.)

Il est facile de purifier cet acide par calcination et cristallisation, ou en le combinant avec une base et en décomposant par un acide le borate ainsi formé.

L'acide borique peut encore être extrait du borate de soude. Ce sel est décomposé par un léger excès d'acide sulfurique, et l'acide borique est ensuite purifié par cristallisation. L'acide borique retiré du borate de soude par l'acide sulfurique retient ordinairement une petite quantité de ce dernier acide ; pour le purifier, on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne forment plus de précipité dans un sel de baryte mêlé à de l'acide azotique faible. L'acide borique pur cristallise en très-petites paillettes ; mais il se présente sous forme de lamelles assez larges quand il contient de l'acide sulfurique.

On peut aussi traiter une dissolution bouillante de 4 parties de borate de soude dans 10 parties d'eau par 2 parties 1/2 d'acide chlorhydrique concentré ; l'acide borique se dépose, par le refroidissement, sous forme de paillettes qu'on lave à l'eau froide et qu'on redissout dans l'eau bouillante ; les cristaux que donne cette dissolution peuvent contenir encore

une faible quantité d'acide chlorhydrique qu'on leur enlève par une dessiccation à une température un peu inférieure au rouge.

On a proposé de retirer l'acide borique du borate de chaux naturel qui se trouve au Pérou.

DOSAGE.

1° Lorsqu'il s'agit simplement de déterminer la richesse commerciale d'un acide borique brut, on peut employer le procédé suivant. Le poids de l'eau est déterminé par une dessiccation à 40° ou 45° dans une étuve ou dans le vide; puis l'acide borique est dissous dans l'alcool : le résidu pesé donne à un centième près le poids des matières étrangères, formé de chlorures et de matière organique. On pourrait transformer l'acide borique de la dissolution alcoolique en borate neutre, par l'addition de 1 équivalent de soude caustique, $2BoO^3,NaO$. Le borate, lavé par l'alcool et pesé, indiquerait la quantité d'acide pur renfermée dans l'acide borique commercial. (M. Payen.)

2° On met dans une capsule de porcelaine ou de platine, pesée d'avance, une quantité connue de la dissolution d'acide borique à analyser dans laquelle on ajoute ensuite un poids déterminé d'oxyde de plomb pur et récemment calciné. On évapore doucement à sec; puis on chauffe, au rouge faible le résidu qu'on tient pendant quelque temps à cette température. Le résidu est un mélange de borate de plomb et d'oxyde de plomb libre. En soustrayant du poids total de ce résidu celui de l'oxyde de plomb qu'on y a introduit, la différence en plus indique le poids de l'acide borique qui se trouve dans la liqueur employée. Cette méthode fournit des résultats parfaitement exacts, lorsqu'on ne calcine pas le sel à une température plus élevée que celle qui a été indiquée.

(M. Fresenius.)

3° L'acide borique en dissolution aqueuse ou alcoolique ne peut pas être dosé par l'évaporation à siccité du liquide, même en présence de l'oxyde de plomb, car la vapeur d'eau ou d'alcool l'entraîne en quantité sensible. Dans ce cas, il vaut mieux opérer comme il suit : On ajoute à la dissolution contenant l'acide borique une quantité exactement pesée de carbonate de soude; on évapore le liquide, on fait fondre le résidu, puis on le pèse. Le poids du carbonate de soude ajouté fait connaître celui de la soude; la différence est égale au poids de l'acide borique.

(M. H. Rose.)

4° Un autre mode de dosage consiste à combiner l'acide borique à la potasse, à ajouter un excès d'acide fluorhydrique pur, et à évaporer à siccité dans une capsule en platine. Il faut ajouter assez d'acide fluorhydrique pour que, pendant l'évaporation, les vapeurs qui se dégagent rougissent le tournesol. Le précipité gélatineux de fluorure de potassium ($KFl,BoFl^3$), qui se forme d'abord, se dissout à chaud, et se dépose pendant l'évaporation en petits cristaux durs. La masse saline sèche est abandonnée à la température ordinaire avec une dissolution d'acé-

tate de potasse à 20 p. 100. Cette dissolution dissout les fluorure, fluorhydrate de fluorure, chlorure, azotate et phosphate de potasse, et même un peu le sulfate de potasse. Les sels de soude s'y dissolvent également, quoique moins facilement. Quant aux autres bases qui pourraient être combinées avec l'acide borique, il faut les séparer préalablement en calcinant les combinaisons basiques à analyser avec du carbonate de potasse. Après quelques heures de contact, on rassemble le dépôt sur un filtre pesé, on lave avec une dissolution d'acétate de potasse, et finalement avec de l'alcool à 84° centésimaux. Le fluoborate, préalablement desséché à 100°, est pesé; c'est un sel dense qui occupe un très-petit volume. (M. STROMEYER.)

USAGES.

L'acide borique est employé en médecine sous le nom de *sel sédatif de Homberg;* il sert à préparer le borax (borate de soude). Il entre dans la composition de certains verres, du strass et dans l'émail des poteries communes; mélangé à l'acide sulfurique, il sert à faire une dissolution qui est employée pour imprégner les mèches des bougies stéariques, afin qu'elles se recourbent et que leurs cendres soient vitrifiées.

L'acide borique est utilisé dans l'analyse comme fondant.

La quantité d'acide borique que produisent chaque année les dix fabriques de Toscane s'élève à 1,200,000 kilogrammes environ. La consommation française est de 150,000 kilogrammes.

COMBINAISON DU BORE AVEC L'HYDROGÈNE.

On ne connaît pas de combinaison de bore avec l'hydrogène en proportion déterminée. Le gaz hydrogène qui se dégage de l'eau versée sur du bore réduit avec un excès de potassium contient des traces de ce métalloïde. (H. DAVY.)

Le borure de fer dissous dans l'acide chlorhydrique dégage un gaz dont l'odeur offre de l'analogie avec celle de l'*assa fœtida*, ce gaz se trouble au contact de l'eau de chlore, grâce à une petite quantité d'acide borique qui se dépose. (M. GMELIN.)

Ces phénomènes prouvent que si le bore ne forme pas avec l'hydrogène des combinaisons semblables aux autres métalloïdes, il doit cependant être combiné avec l'hydrogène, car le bore ne peut être considéré comme contenu à l'état de vapeur dans ce gaz. (BERZELIUS.)

COMBINAISON DU BORE AVEC L'AZOTE.

AZOTURE DE BORE. BoAz.

HISTORIQUE.

L'azoture de bore a été obtenu pour la première fois par M. Balmain en 1842, qui lui avait donné le nom d'*œthogène*. Il a été étudié depuis par MM. Wœhler et H. Sainte-Claire Deville.

PROPRIÉTÉS.

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, insipide, inodore, douce au toucher, insoluble dans l'eau, infusible et fixe. Chauffé à la pointe de la flamme du chalumeau, l'azoture de bore brûle avec une flamme brillante, d'un blanc verdâtre. Il réduit très-facilement l'oxyde de cuivre et l'oxyde de plomb, en dégageant du deutoxyde d'azote ou des vapeurs rutilantes. Chauffé dans un courant de vapeur d'eau, il donne de l'ammoniaque et de l'acide borique. L'azoture de bore introduit dans un creuset de porcelaine entouré de poussière de charbon et placé dans un creuset de terre, soumis ensuite pendant une heure à la température de fusion du nickel, n'a donné aucun indice de fusion et n'a pas perdu d'azote. (M. Wœhler.)

Les acides ou les alcalis en dissolutions concentrées sont sans action sur l'azoture de bore. Cependant l'acide sulfurique concentré finit par le transformer, à l'aide de la chaleur, en ammoniaque et en acide borique. L'acide fluorhydrique fumant forme dans ce cas du fluoborate d'ammoniaque.

L'azoture de bore n'est pas altéré lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant de chlore. Quand on le fond avec de la potasse monohydratée, il dégage beaucoup d'ammoniaque. Avec le carbonate de potasse anhydre, il donne du borate et du cyanate de potasse :

$$BoAz + 2(KO,CO^2) = BoO^3,KO + C^2AzO,KO.$$

L'azoture de bore ne décompose pas l'acide carbonique à la température la plus élevée.

ANALYSE.

On dose le bore à l'état de borate de plomb en calcinant un poids connu d'azoture de bore avec un excès d'azotate de plomb. L'azote est transformé en ammoniaque au moyen de la chaux sodée comme pour une analyse organique.

On trouve ainsi que 100 parties d'azoture de bore contiennent :

Bore.....	42,617
Azote.....	51,124

Ce résultat est représenté assez exactement par la formule BoAz :

Bo	136,15		43,757
Az	175,00		56,243
BoAz	311,15		100,000

La perte de 6,259, que donne l'expérience, doit être attribuée à la présence d'une certaine quantité d'acide borique dont il est très-difficile de débarrasser complétement l'azoture de bore. (M. WŒHLER.)

PRÉPARATION.

On calcine au rouge vif, dans un creuset de porcelaine ou de platine, un mélange de 2 parties de sel ammoniac desséché et de 1 partie de borax pur et anhydre. Il ne faut pas employer un creuset de terre, car le produit serait coloré par du chlorure de fer. Quand on opère sur de petites quantités, on peut se servir d'un vase de verre. Le résidu de la calcination est une masse blanche et poreuse, qu'on pulvérise et qu'on lave avec de l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium qui s'est formé. Les derniers lavages se font avec de l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique. (M. WŒHLER.)

On peut remplacer dans cette préparation le borax par l'acide borique. L'azotate d'ammoniaque et l'acide borique calcinés ensemble n'exercent aucune action l'un sur l'autre.

On peut aussi obtenir l'azoture de bore en calcinant un mélange de borax et de cyanoferrure de potassium.

Le bore ou un mélange d'acide borique et de charbon fortement chauffés dans des appareils de charbon de cornue au milieu d'un courant d'azote, se transforment en azoture de bore blanc et infusible, si la proportion de charbon est exactement celle qui est nécessaire à la réduction de l'acide borique. (MM. WŒHLER et H. DEVILLE.)

COMBINAISON DU BORE AVEC LE CHLORE.

CHLORURE DE BORE. $BoCl^3$.

Bo	136,15	9,29		»
Cl^3	1329,60	90,71		6 vol.
	1465,75	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Le chlorure de bore est un liquide mobile, très-réfringent, pesant 1,35 à 12°, et bouillant à la température de 15° sous la pression de 760 millimètres environ. Il est dilatable à tel point, que 1 ou 2 degrés de différence dans la température changent son volume apparent d'une manière très-notable dans un tube à densité de liquide où une variation de 10 à 12 degrés affecte à peine le niveau de l'eau près du point de repère. La densité de sa vapeur est de 4,07. Ce corps n'avait

été obtenu jusqu'à présent que sous la forme d'un gaz d'une densité de 4,079 (M. Dumas), fumant à l'air, et décomposable par l'eau en acides borique et chlorhydrique :

$$BoCl^3 + 3HO = BoO^3 + 3HCl.$$

Il forme avec le gaz ammoniac un composé blanc, volatil, qui contient 1 volume de chlorure et de bore et 1 volume 1/2 de gaz ammoniac.

ANALYSE.

Pour analyser le chlorure de bore, on pèse une certaine quantité de ce composé dans une petite ampoule ouverte à ses deux extrémités, que l'on ferme à la lampe après y avoir condensé, au moyen d'un mélange réfrigérant, la vapeur de chlorure de bore que fournit un petit appareil distillatoire. On casse cette ampoule sous de l'eau contenue dans un flacon bien bouché où le chlorure de bore se décompose en acide borique et en acide chlorhydrique. Le flacon n'est ouvert que lorsque toutes les vapeurs ont disparu. Le chorure est dosé par l'azotate d'argent; on trouve de cette manière que 100 parties de chlorure de bore contiennent :

Chlore.....	90,71
Bore.....	9,29
	100,00

PRÉPARATION.

On obtient le chlorure de bore par plusieurs procédés :

1° En faisant passer un courant de chlore sur du borure de fer ; (M. Despretz.)

2° En faisant passer un courant de chlore sur un mélange de charbon et d'acide borique : il se forme alors de l'oxyde de carbone et du chlorure de bore. (M. Dumas.) Nous ferons remarquer que dans ce cas on fait intervenir deux affinités pour décomposer l'acide borique, celle du chlore pour le bore, et celle du carbone pour l'oxygène; le chlore seul ne décomposerait pas l'acide borique.

3° En soumettant le bore à l'action directe du chlore : la combinaison se fait avec incandescence. (Berzelius.)

Dans un tube de verre DE (*fig.* 472) placé sur une grille à analyse organique, on met du bore amorphe sans le tasser, puis on y fait arriver un courant d'hydrogène sec, et l'on chauffe le tube jusqu'à ce que toute l'humidité soit expulsée du bore et du tube qui le contient. Le tube est ouvert quelques instants ; on remplace le flacon à hydrogène par un appareil à chlore ABC. Le chlore qui se dégage du ballon A se dessèche dans un flacon B, où se trouve de l'acide sulfurique et dans un tube C garni de pierre ponce imprégnée du même acide. Le chlore sec arrive ainsi sur le bore et chasse l'hydrogène ; le tube DE est alors

mis en communication avec un tube recourbé F, placé dans un réfri-

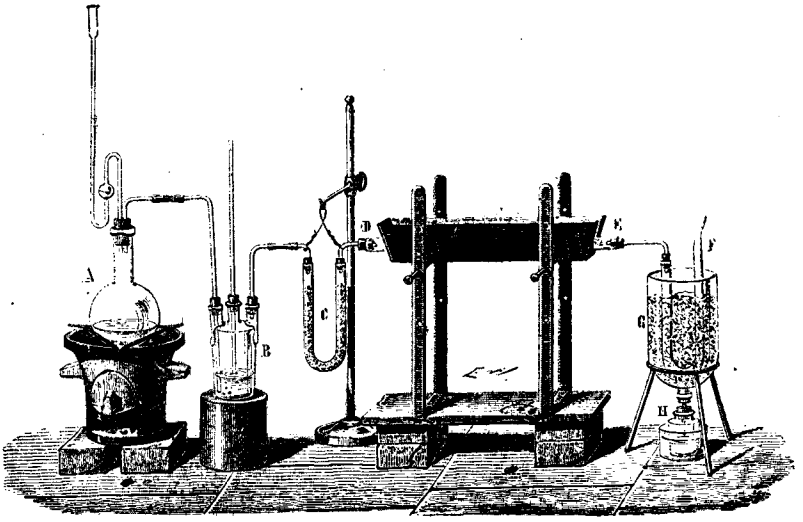


Fig. 472.

gérant G; le chlorure de bore liquide s'écoule dans le flacon H, également refroidi. (MM. Wœhler et H. Deville.)

COMBINAISON DU BORE AVEC LE BROME.

BROMURE DE BORE. $BoBr^3$.

Le bromure de bore est un liquide très-fluide, d'une densité de 2,69, et bouillant à 90°,5, à la pression ordinaire. Il est incolore quand il ne contient pas de brome qu'on lui enlève facilement en le distillant sur du mercure à plusieurs reprises ou après une longue digestion sur ce métal. Le bromure de bore est soluble dans l'eau; sa dissolution évaporée se décompose et donne de l'acide borique et de l'acide bromhydrique. Le bromure de bore est décomposé immédiatement par le chlore qui met le brôme en liberté; il forme avec l'ammoniaque un composé blanc volatil.

Comme le chlorure, le bromure de bore s'obtient en faisant passer un courant de vapeur de brôme sur du bore.

M. Poggiale, à qui l'on en doit la découverte, l'obtenait sous forme de gaz en faisant passer un courant de chlore sur un mélange d'acide borique et de charbon.

COMBINAISONS DU BORE AVEC LE FLUOR.

FLUORURE DE BORE. $BoFl^3$.

Bo.....	136,15	.....	16,05
Fl^3.....	712,50	.....	83,95
	848,65		100,00

Le fluorure de bore a été découvert, en 1810, par Gay-Lussac et Thenard : ce composé est gazeux, incolore, d'une odeur suffocante, n'exerçant aucune action sur le verre ; sa densité est 2,3124. (M. Dumas.) Il rougit fortement le tournesol.

On considère le fluorure de bore comme le gaz le plus avide d'humidité que l'on connaisse ; en effet, l'eau en dissout 700 fois son volume, et une éprouvette remplie de fluorure de bore se brise lorsqu'on la porte sur la cuve à eau, par suite de l'ascension instantanée de la colonne liquide.

Le fluorure de bore répand, au contact de l'air, des fumées blanches très-épaisses. Un gaz contenant des traces d'humidité produit avec le fluorure de bore des fumées blanches très-visibles ; aussi l'emploie-t-on souvent pour reconnaître si un gaz est complétement desséché.

L'affinité de ce corps pour l'eau est telle qu'il peut déterminer la formation de l'eau aux dépens des éléments d'un corps organique ; un papier se charbonne immédiatement lorsqu'on l'introduit dans une éprouvette qui est remplie de fluorure de bore ; cette réaction est caractéristique pour reconnaître la plus petite quantité d'acide borique.

Le fluorure de bore absorbe le gaz ammoniac à la température ordinaire en formant un composé solide, blanc et pulvérulent.

La plupart des métaux ne décomposent pas le fluorure de bore, même à une température rouge ; cependant le potassium, chauffé dans ce gaz, donne naissance à du fluorure de potassium et à du bore.

Les oxydes métalliques absorbent le fluorure de bore à la température rouge, en formant des fluorures et des borates.

L'acide sulfurique peut dissoudre 50 fois son volume de fluorure de bore. L'alcool l'absorbe en produisant de l'éther.

Quand on fait arriver du fluorure de bore dans de l'acide azotique monohydraté, il se dégage un mélange d'oxygène et de vapeurs rutilantes et il reste un liquide sirupeux qui est décomposé par l'eau avec dégagement de vapeurs rutilantes et dépôt d'acide borique. (M. Kuhlmann.)

Le fluorure de bore a la propriété de colorer la flamme de l'alcool en vert ; cette réaction peut encore servir à déceler des traces d'acide borique. Si l'on mélange à du spath fluor un substance contenant une quantité très-minime d'acide borique et qu'après avoir introduit ce mélange avec de l'acide sulfurique dans une cornue de platine, on chauffe légèrement, en faisant passer des vapeurs d'alcool dans la

cornue, celles-ci acquièrent immédiatement la propriété de brûler avec une flamme verte.

PRÉPARATION.

On obtient le fluorure de bore :

1° En calcinant au rouge vif un mélange de 1 partie d'acide borique fondu et de 2 parties de fluorure de calcium dans une cornue de porcelaine ou un canon de fusil. Il se forme du fluorure de bore et du borate de chaux :

$$4BoO^3 + 3CaFl = BoFl^3 + 3(CaO,BoO^3).$$

(Gay-Lussac et Thenard.)

2° En chauffant dans un petit ballon de verre A (*fig.* 473) un mélange d'acide borique, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique monohydraté en grand excès :

$$BoO^3 + 3CaFl + 3(SO^3,HO) = 3(CaO,SO^3) + 3HO + BoFl^3.$$

C'est ce procédé qui est toujours employé dans les laboratoires.

Pour préparer le fluorure de bore, on doit mêler 1 partie d'acide borique fondu, 2 parties de fluorure de calcium, et 12 parties d'acide sulfurique monohydraté. Si l'on n'employait pas cet acide en grand excès, l'eau qui se forme dans cette réaction décomposerait le fluorure de bore. On recueille le gaz, à l'aide d'un tube abducteur B, dans une éprouvette C placée sur le mercure.

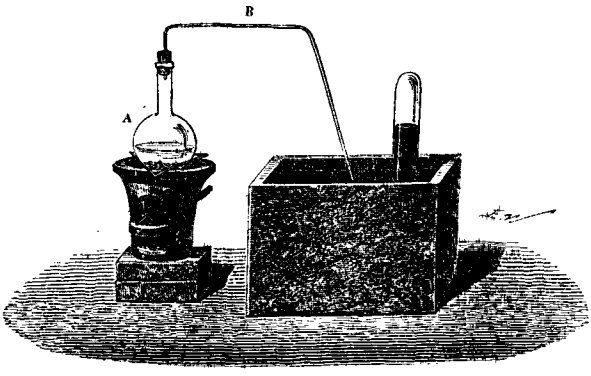


Fig. 473.

ACIDE FLUOBORIQUE. $BoO^3,3HFl^3$.

L'action de l'eau sur le fluorure de bore peut donner naissance à deux corps qui ont reçu les noms d'*acide fluoborique* et d'*acide hydrofluoborique*.

L'acide fluoborique a été découvert par Gay-Lussac et Thenard, en faisant arriver du fluorure de bore dans de l'eau jusqu'à saturation complète ; le fluorure de bore réagit sur les deux éléments de l'eau pour former un acide double, résultant de la combinaison de l'acide borique avec l'acide fluorhydrique.

$$BoFl^3 + 3HO = \underbrace{BoO^3,3HFl}_{\text{Acide fluoborique.}}$$

L'acide fluoborique peut se produire directement en dissolvant de l'acide borique dans l'acide fluorhydrique.

On peut aussi préparer cet acide en faisant fondre un mélange intime de 8 parties 1/2 de borax pulvérisé et de 10 parties de spath fluor, qu'on traite ensuite par 16 parties 2/3 d'acide sulfurique concentré, dans un appareil distillatoire; le liquide que l'on recueille est de l'acide fluoborique.

Cet acide est sirupeux comme l'acide sulfurique; sa densité est 1,58; il est très-acide et noircit les corps organiques. Dans cet état de concentration, il renferme 2 équivalents d'eau. (BERZELIUS.)

ACIDE HYDROFLUOBORIQUE. $HFl,BoFl^3$.

Si l'on fait passer un courant de fluorure de bore dans de l'eau, de manière à ne pas la saturer, et qu'on refroidisse la liqueur, il se dépose de l'acide borique, et il reste en dissolution un acide que l'on peut considérer comme une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de bore non décomposé; c'est à cette combinaison que l'on a donné le nom d'*acide hydrofluoborique;* elle paraît avoir pour formule $HFl,BoFl^3$. En se combinant avec les bases, cet acide forme des fluorures doubles dont la formule générale est MFl,BFl^3.

L'acide hydrofluoborique est fortement acide; il n'attaque pas le verre. Il se décompose par l'évaporation en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'acide borique.

Les dissolutions de sels de potasse produisent dans une dissolution d'acide hydrofluoborique, un précipité gélatineux ressemblant beaucoup à celui que donne l'acide hydrofluosilicique ; il est un peu moins transparent que celui-ci et ne donne pas de chatoiement avec la lumière. Une dissolution d'acide hydrofluoborique colore la flamme en vert.

COMBINAISON DU BORE AVEC LE SOUFRE.

SULFURE DE BORE. BoS^3.

Bo.....	136,15	.....	18,40
S^3.....	600,00	.....	81,60
	736,15		100,00

Le sulfure de bore est un corps solide, blanc, qui cristallise en petites houppes soyeuses; son odeur est irritante et rappelle à la fois celles du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène gazeux, elle affecte vivement les yeux. Il est décomposé par l'eau, à la température ordinaire, en acide borique et en acide sulfhydrique :

$$BoS^3 + 3HO = BoO^3 + 3HS.$$

On a vu précédemment que cette réaction peut servir à expliquer la formation des jets de vapeur d'eau chargés d'acide borique qui s'échappent du sol dans certaines localités.

Le sulfure de bore chauffé dans un courant d'hydrogène, perd une petite quantité de soufre, et donne un produit qui dégage encore de l'acide sulfhydrique en abondance lorsqu'on le met en contact avec l'eau.

ANALYSE.

On analyse facilement le sulfure de bore en décomposant par l'eau un poids connu de ce composé ; il se dégage alors de l'acide sulfhydrique dont il est facile d'apprécier la quantité ; l'eau retient l'acide borique que l'on pèse après avoir évaporé la liqueur et calciné le résidu.

PRÉPARATION.

Le bore se combine directement avec le soufre quand on le chauffe dans la vapeur de ce corps ; c'est ainsi que le sulfure de bore fut obtenu pour la première fois par Berzelius.

Mais on peut le préparer plus facilement en faisant arriver des vapeurs de sulfure de carbone sur un mélange intime d'acide borique et de charbon chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine. Cette dernière méthode a permis d'obtenir le sulfure de bore en quantité suffisante pour en faire l'analyse et pour en étudier toutes les propriétés.

Dans la réaction du sulfure de carbone sur le mélange d'acide borique et de charbon, il est impossible d'éviter la production de sulfure de silicium qui résulte de l'action du sulfure de carbone sur la couverte feldspathique qui se trouve dans le tube de porcelaine. On obtient donc un mélange de sulfure de silicium et de sulfure de bore ; mais comme le sulfure de bore est plus volatil que le sulfure de silicium, on profite de cette différence de volatilité pour opérer la séparation des deux sulfures.

Dans ce but, on adapte au tube de porcelaine deux flacons condensateurs qui plongent dans des mélanges réfrigérants formés de glace et de sel, et l'on fait passer avec rapidité la vapeur de sulfure de carbone, de manière à entraîner le sulfure de bore ; le sulfure de silicium reste en grande partie dans le tube de porcelaine, tandis que le sulfure de bore vient se rendre dans les deux flacons, et se trouve en suspension dans l'excès de sulfure de carbone qui est venu s'y condenser.

La liqueur est filtrée rapidement à l'air, ou mieux, dans une atmosphère d'hydrogène, pour éviter l'altération du sulfure de bore.

Le sulfure de bore ainsi obtenu produit toujours un dépôt de soufre lorsqu'on le décompose par l'eau, ce qui pourrait faire croire à l'existence d'un sulfure de bore plus sulfuré que celui qui a pour formule BoS^3.

(FREMY.)

SILICIUM.

ÉQUIVALENT : Si = 266,74.

Le silicium existe sous trois états polymorphiques comme le carbone et le bore : *Silicium amorphe*, *Silicium graphitoïde*, *Silicium cristallisé*.

Le silicium amorphe a été obtenu la première fois à l'état de pureté par Berzelius, mais les premières recherches qui ont conduit à cette découverte sont dues à Gay-Lussac et Thenard. Les deux autres variétés ont été découvertes par MM. Wœhler et H. Sainte-Claire Deville.

Silicium amorphe.

PROPRIÉTÉS.

Le silicium ressemble beaucoup au bore par ses propriétés physiques; c'est un corps pulvérulent, d'un brun plus foncé que le bore. M. Despretz l'a fondu en le maintenant dans une atmosphère d'azote entre les deux pôles d'une pile de six cents éléments; il est encore moins fusible que le bore. Le silicium peut être fondu en l'introduisant dans un creuset de platine garni intérieurement d'une couche épaisse de chaux caustique bien battue à la manière d'un creuset brasqué. Le creuset de platine est placé dans un creuset de terre, et le tout est chauffé dans un fourneau à vent.

Le silicium fondu présente moins de dureté que le bore fondu; mais il raie fortement le verre.

Le silicium n'est oxydé ni par l'eau froide ni par l'eau bouillante.

Lorsque le silicium est chauffé à une température élevée, il devient compacte, dense, et un certain nombre de ses propriétés chimiques sont modifiées profondément; Berzelius considérait le silicium non calciné et le silicium calciné comme constituant deux états allotropiques de ce corps.

Le silicium non calciné brûle facilement, et avec beaucoup de vivacité, dans l'air et surtout dans l'oxygène; cependant il ne brûle qu'en partie, la silice qui se forme recouvrant le silicium non attaqué et le préservant de l'oxydation. Si l'on dissout cette silice dans l'acide fluorhydrique, on

obtient un résidu de silicium qui n'est pas attaquable par cet acide et qui appartient à la seconde modification. La combustion du silicium non calciné, mais desséché dans le vide à une température voisine du rouge, donne toujours une petite quantité d'eau; ce qui conduit à penser que le silicium, préparé à la manière ordinaire, contient de l'hydrogène. Ce silicium n'est point attaqué par les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, ni par l'eau régale, même à la température de l'ébullition. Mais l'acide fluorhydrique froid et une dissolution chaude de potasse caustique le dissolvent en dégageant de l'hydrogène.

Le silicium, calciné au rouge blanc dans un creuset de platine et lavé à l'acide fluorhydrique qui enlève la petite quantité de silice qui a pu se former, acquiert une densité supérieure à celle de l'acide sulfurique concentré; il ne s'enflamme plus dans l'air ou dans l'oxygène; il est inaltérable à la flamme du chalumeau. L'acide fluorhydrique et la potasse caustique en dissolution ne l'attaquent point, même par l'ébullition. Un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique le dissout avec facilité, en dégageant du deutoxyde d'azote.

Le silicium s'oxyde rapidement quand on le chauffe avec les carbonates alcalins; l'acide carbonique est décomposé, il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme des silicates. Lorsque le silicium est en excès par rapport à la quantité de carbonate alcalin employée, l'oxyde de carbone lui-même est réduit et il se dépose du charbon.

Au rouge naissant, le silicium est sans action sur l'azotate de potasse; mais si l'on ajoute au mélange un peu de carbonate de potasse, ce métalloïde s'oxyde avec explosion. La même réaction se produit si l'on porte la température jusqu'au rouge blanc, sans ajouter de carbonate alcalin. Le silicium est oxydé par les alcalis hydratés en fusion. Il ne décompose pas l'acide borique ni le borax, à la température de la fusion de ces corps.

Le silicium s'enflamme quand on le chauffe dans un courant de chlore en donnant du chlorure de silicium. Ce corps étant très-volatil, le silicium pur doit brûler sans résidu dans un courant de chlore bien exempt d'air atmosphérique.

Plusieurs métaux, et surtout le platine, qui se combinent facilement avec le silicium à l'état naissant, ne sont point altérés quand on les chauffe au contact de ce corps à la température la plus élevée. (Berzelius.) Cependant il a été observé que le silicium, fondu dans un creuset comme nous l'avons indiqué plus haut, traverse la chaux et atteint le platine. Le creuset est alors immédiatement perdu, et pour peu que l'action de la chaleur soit prolongée, il fond très-vite de proche en proche jusqu'à une très-grande hauteur.

Cette action du silicium est d'ailleurs bien connue, car il est très-facile de préparer un siliciure de platine fusible en chauffant dans un fourneau à vent un mélange de platine, de silice et de charbon.

(M. Boussingault.)

Le silicium se combine avec l'hydrogène et donne un gaz particulier : l'hydrogène silicié.

PRÉPARATION.

Davy essaya d'isoler le silicium en faisant passer des vapeurs de potassium sur de la silice chauffée au rouge; la silice est décomposée par le potassium, mais le silicium obtenu est combiné avec du potassium, et l'on ne peut le séparer de la silice non attaquée. En traitant par l'eau le produit de la réaction, on voit se précipiter à un certain moment une poudre brunâtre qui se redissout immédiatement en dégageant de l'hydrogène.

Le silicium pur peut être préparé au moyen de différentes méthodes :

1° En chauffant du potassium dans un courant de fluorure de silicium on obtient un mélange de silicium et de fluorure double de silicium et de potassium, sel très-peu soluble, qu'on peut cependant enlever complétement par des lavages prolongés. La poudre brune qui reste sur le filtre est du silicium pur.

2° On décompose, par le potassium, le fluorure double de silicium et de potassium (hydrofluosilicate de potasse) qu'on obtient en saturant de l'acide hydrofluosilicique avec de la potasse, lavant bien le précipité et le desséchant fortement, mais non jusqu'au rouge. On mêle ce fluorure double avec huit à neuf dixièmes de son poids de potassium, et l'on chauffe le mélange dans un tube de verre, ou mieux de fer, en se servant d'une lampe à alcool. La réaction se détermine tout à coup avec incandescence; on traite la masse par l'eau froide; il se dégage beaucoup d'hydrogène provenant de la décomposition du siliciure de potassium qui s'est formé, et le silicium se précipite. La liqueur est fortement alcaline, aussi doit-on faire d'abord les lavages à l'eau froide; le silicium serait oxydé par une eau alcaline chaude. Mais quand la potasse est enlevée en grande partie, on lave à l'eau bouillante pour enlever le fluorure double qui a pu échapper à la décomposition; ce sel ayant une réaction acide, les dernières eaux de lavage rougissent le papier de tournesol.

3° Il est facile d'obtenir du silicium en décomposant le chlorure de silicium en vapeur par le potassium. On introduit dans une boule, soufflée sur un tube de verre peu fusible, du potassium qu'on recouvre d'une petite quantité de chlorure de silicium; on chauffe légèrement, les vapeurs de chlorure de silicium chassent l'air contenu dans l'appareil; on porte alors à l'ébullition du chlorure de silicium que contient une petite cornue qui communique avec une des extrémités du tube, et l'on chauffe en même temps le potassium avec une lampe à alcool. Le métal devient incandescent; lorsque la réaction est terminée, on fait passer un courant d'air sec dans l'appareil, en chauffant légèrement la boule, afin d'enlever le chlorure de silicium non décomposé. On traite ensuite le produit de la réaction par l'eau qui dissout le chlorure de potassium et laisse le silicium. (Berzelius.)

4° La meilleure manière de préparer le silicium amorphe, en grande quantité et pur, consiste à utiliser l'action du chlorure de silicium sur le sodium. On prend un large tube de verre dans lequel on introduit de très-fines lames de mica, de manière à en tapisser tout l'intérieur d'une couche continue, on y met plusieurs nacelles de porcelaine garnies de sodium. Ce tube est mis en communication au moyen d'un bouchon de liége avec une cornue tubulée. La tubulure de la cornue est garnie également d'un bouchon de liége très-fin et percé de deux trous, l'un qui laisse passer un tube amenant de l'hydrogène sec, l'autre par lequel on introduit un tube à entonnoir plongeant jusque dans l'intérieur de la panse. On fait passer de l'hydrogène, puis on chauffe le tube de verre au rouge; alors on introduit dans la cornue, par l'entonnoir, la quantité de chlorure de silicium que l'on veut décomposer. Un seul charbon suffit pour faire entrer en ébullition le chlorure de silicium qui, arrivant sur le sodium, est absorbé avec un dégagement de chaleur et de lumière considérable. Il faut continuer l'action de la chaleur et du chlorure de silicium sur le sodium jusqu'à ce qu'elle paraisse complétement épuisée et même jusqu'à ce que le tube de verre soit entièrement fondu et déformé. Sans cette précaution, il resterait du sodium intact. On traite par l'eau le mélange de silicium et de sel marin qui doit être lavé pendant longtemps à l'eau bouillante avant de le sécher. La matière recueillie ressemble tout à fait au silicium que Berzelius compare au charbon violemment chauffé. En outre, il paraît brillant et micacé quand on l'observe au soleil, après l'avoir mis en suspension dans l'eau.

5° Quand on veut se procurer immédiatement du silicium pur et fondu, on opère dans des nacelles de porcelaine bien exempte de fer, comme celle de Sèvres. Lorsque la réduction du chlorure de silicium par le sodium est opérée, on brise les nacelles, alors il est facile de voir qu'elles ont été attaquées par le sodium à une grande profondeur. Toutes les parties restées intactes sont rejetées; au contraire, les fragments qui ont été partiellement transformés en silicium par le contact direct du sodium, puis le mélange de chlorure de sodium et de silicium que contiennent les nacelles, sont mis ensemble dans un creuset de charbon et chauffés dans un violent feu de forge. Le chlorure de sodium est volatilisé, la porcelaine fond : on la trouve au fond du creuset sous la forme d'une matière vitreuse que surnagent des globules de silicium, quelquefois très-gros et présentant des indices de cristallisation très-remarquables. Ils sont striés parallèlement à de grands cercles qui se coupent sous des angles qui paraissent sensiblement égaux. Ils n'offrent aucun indice de clivage; leur couleur est le gris d'acier un peu foncé, avec un éclat qui les fait ressembler à du fer spéculaire, ils raient et même ils coupent le verre avec la plus grande facilité, et sont très-cassants. En opérant sur 25 à 30 grammes de sodium à la fois, on peut obtenir des globules de silicium de 7 à 8 millimètres de diamètre. Quand on n'a pas poussé la chaleur assez loin pour que le chlorure de sodium soit chassé, on trouve

souvent des grains de silicium assez gros, séparés par un peu de sel qui forme une sorte de gangue, au milieu de laquelle la matière a pu cristalliser. Le silicium se présente alors sous la forme de pyramides à six faces courbes.

6° Un procédé qui réussit également bien, consiste à utiliser l'action réductrice du sodium sur la silice en attaquant par le métal alcalin, un verre bien exempt de fer et fait exprès pour ces expériences. Pour cela on fond dans un creuset de platine un mélange de 98 parties de silice, 27 de spath d'Islande et 21 de carbonate de potasse pur et fondu. Ce verre pilé grossièrement est introduit avec une quantité de sodium, insuffisante pour en décomposer même la moitié, dans un tube de verre que l'on chauffe jusqu'au rouge. Il n'y a aucun dégagement de chaleur pendant la réduction de la silice, mais l'opération est finie quand tout le sodium interposé entre les particules de verre pilé a disparu. On retire la matière noire qui en résulte, on l'introduit dans un creuset de charbon enfermé dans un creuset ordinaire qui le protége contre l'action de l'air et on chauffe violemment dans un four à vent. On trouve le silicium, réparti dans une masse de verre ressemblant à de l'obsidienne, sous forme de petits globules gris d'acier, très-cassants, qu'on extrait facilement en concassant la masse vitreuse en petits fragments.

7° Le silicium est encore extrait de la silice au moyen de la pile, par un procédé fort simple, qui peut être utilisé pour l'électrolyse de toutes les substances qui se dissolvent à chaud dans les fluorures alcalins, et ces substances sont fort nombreuses. On fait un mélange de fluorure de sodium et de fluorure de potassium, à peu près à parties égales, que l'on fond ensemble au-dessus de la flamme d'une lampe à double courant, alimentée par de l'alcool térébenthiné et activée par un chalumeau. Lorsque la matière est en pleine fusion, on y introduit de la silice calcinée qui se dissout très-vite. Alors, en plongeant dans le creuset les pôles d'une pile de quatre éléments de Bunsen, on voit se déposer du silicium au pôle négatif, et se dégager de l'oxygène au pôle positif.

(M. H. Deville.)

8° Enfin, le silicium a été préparé en traitant par la pile une dissolution aqueuse contenant le produit de la fusion d'une partie d'acide silicique avec 2 parties 1/4 de carbonate de potasse. Le silicium déposé était d'un blanc d'argent. (M. Gore.)

Silicium graphitoïde.

PROPRIÉTÉS.

Le silicium graphitoïde se présente sous la forme de lamelles brillantes et opaques, tout à fait semblables au graphite des hauts fourneaux, seulement son éclat est plus métallique et sa couleur tire sur le gris de plomb. Lorsque dans sa préparation on a employé un excès d'alumi-

nium, ou que la durée de la fusion a été trop courte, on obtient un culot moins riche en silicium; mais le silicium forme, dans ce cas, des cristaux isolés que l'on trouve en partie à la surface sous forme de tables hexagonales. Les arêtes de ces cristaux sont souvent courtes, le silicium graphitoïde est très-dur : il raie le verre, mais il n'entame pas la topaze. A 100 degrés, sa densité est de 2,490. Il est, par conséquent, plus léger que sa combinaison oxygénée, la densité du cristal de roche et des différentes espèces de quartz s'élevant à 2,6. Le silicium graphitoïde peut être chauffé au rouge blanc sans qu'il brûle ou change de poids ; il possède ainsi la stabilité que Berzelius avait assignée au silicium fortement chauffé, si ce n'est qu'il offre encore plus de résistance. Mais s'il est chauffé au rouge avec du carbonate de potasse, il décompose l'acide carbonique avec un vif dégagement de lumière et production de silice. Aucun acide ne l'attaque. Une dissolution concentrée de potasse ou de soude le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène. Chauffé au rouge naissant, dans le chlore sec, il brûle complétement en se transformant en chlorure de silicium. Le silicium graphitoïde est un bon conducteur de l'électricité.

PRÉPARATION.

Pour obtenir le silicium graphitoïde, on fond au creuset de Hesse, à la température de la fusion de l'argent, de l'aluminium avec 40 fois son poids de fluorure double de silicium et de potassium bien sec. On maintient la masse en fusion pendant un quart d'heure, puis on laisse refroidir tranquillement. En cassant le creuset, on trouve, dans une gangue blanche ou grisâtre, un culot régulier d'un gris de fer foncé. C'est une combinaison d'aluminium et de silicium, dans laquelle une grande quantité de silicium se trouve empâtée. Ces masses sont très-cassantes, à surface lamelleuse et à éclat métallique. On les concasse sans les pulvériser, et on les traite à chaud par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène. On introduit le résidu dans une capsule en platine, et on le chauffe avec de l'acide fluorhydrique qui en sépare l'acide silicique. Après ce traitement, il ne reste plus qu'à laver la matière cristalline et à la sécher. Dans diverses expériences 100 parties d'aluminium ont donné de 30 à 80 parties d'aluminium silicifère, contenant de 65 à 75 p. 100 de son poids de silicium cristallisé.

C'est l'aluminium qui paraît déterminer la cristallisation du silicium, comme la fonte détermine la formation du graphite artificiel. (M. Wœhler.)

Silicium cristallisé.

Le silicium cristallisé, appelé aussi *silicium octaédrique*, se présente en longues aiguilles qui sont habituellement des prismes hexaèdres terminés, soit par un pointement trièdre dont les faces reposent symétriquement sur

les arêtes alternes, soit par un pointement hexaèdre très-aigu, plus ou moins déformé, et dont les faces paraissent reposer symétriquement sur celles du prisme avec lesquelles elles se raccordent insensiblement. Le silicium, malgré une prédisposition remarquable aux types rhomboédriques, ne rentre pas dans le groupe des corps caractérisés par ce système cristallin. Il vient au contraire se placer dans la série très-nombreuse des corps simples réguliers, à côté de quelques métalloïdes et notamment du diamant; ces deux corps ont dans leurs groupements, une certaine tendance à l'hémiédrie tétraédrique.

Les aiguilles de silicium sont irisées souvent d'une manière aussi vive que le fer oligiste auquel elles ressemblent beaucoup pour la couleur et la dureté. Le silicium pur est gris de fer foncé avec un reflet rougeâtre; il raie le verre très-profondément et même peut le couper à la manière du diamant.

PRÉPARATION.

C'est sur la solubilité du silicium dans l'aluminium qu'est basée la préparation du silicium octaédrique. Si l'on fait passer de la vapeur de silicium sur de l'aluminium chauffé au rouge, le silicium mis à nu se dissoudra d'abord dans le métal, puis la saturation étant très-prompte, il arrive un moment où le silicium se sépare du bain métallique, comme le ferait un sel dans une dissolution qui s'évapore. Le silicium cristallise alors avec une grande régularité. L'expérience doit être disposée de la manière suivante : un appareil fournissant de l'hydrogène bien sec est en communication avec une cornue de verre, qui laisse aussi passer par sa tubulure le col d'un entonnoir effilé; au fond de la cornue on met un peu de mercure qui clôt les extrémités du tube et de l'entonnoir; le col de la cornue pénètre dans un tube de porcelaine au travers d'un bouchon, et dans le tube de porcelaine on met à l'avance quelques nacelles de porcelaine contenant chacune 8 à 10 grammes d'aluminium bien exempt de fer; enfin on adapte à l'autre extrémité du tube de porcelaine une allonge recourbée communiquant avec un flacon refroidi pour condenser l'excès de chlorure de silicium qu'il est nécessaire d'employer dans cette opération.

Une fois que les appareils sont remplis d'hydrogène, le tube de porcelaine est chauffé au rouge très-vif, et le chlorure de silicium est introduit dans la cornue au moyen de l'entonnoir dont elle est munie; la vaporisation de ce chlorure est facilitée en mettant un charbon allumé sous la cornue, et lorsque le tube de porcelaine est plein de la vapeur ainsi formée, on voit sa décomposition s'effectuer avec dégagement de chaleur et de petites étincelles brillantes s'agiter dans l'intérieur du tube. Il y a là évidemment une projection de la matière métallique produite au moment de la réaction.

Le fluorure de silicium peut être substitué au chlorure de silicium dans la préparation de ce métalloïde; on obtient alors du silicium, mais il

est mélangé avec du fluorure d'aluminium. Lorsqu'on veut faire du silicium pour une collection, on peut employer ce procédé qui donne le fluorure d'aluminium et le silicium sous une forme telle qu'on pourrait les confondre avec du spath fluor sur lequel seraient implantées des aiguilles fines et irisées à la manière du fer oligiste de l'île d'Elbe. Le fluorure d'aluminium et le silicium résistant à l'action de presque tous les agents chimiques, ces échantillons sont inaltérables.

Le silicium présente donc de grandes analogies avec le carbone et le bore. Le silicium amorphe, comme le charbon ordinaire, présente une altérabilité relative et caractéristique qui diminue, comme dans le charbon fortement calciné, lorsqu'on le chauffe longtemps au rouge cerise.

Ce métalloïde a un graphite comme le charbon, et les formes sont jusqu'ici parfaitement semblables ; les apparences rhomboédriques de l'un et de l'autre sont également et aussi nettement prononcées.

Comme le charbon, le silicium a son diamant sous la forme octaédrique, avec la tendance à se montrer avec des faces courbes, sous des formes appartenant à l'hémiédrie tétraédrique. Enfin il est curieux d'observer les singulières oppositions qui se rencontrent dans les comparaisons qu'on peut faire des composés appartenant à cette série naturelle du charbon, du bore et du silicium.

Charbon infusible.	Acide carbonique gazeux.
Bore plus fusible.	Acide borique fusible au rouge et volatil au blanc.
Silicium fusible au rouge cerise.	Acide silicique moins fusible que le platine et à cette température montrant de la volatilité dans un courant de gaz.

(M. H. Deville.)

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE.

PROTOXYDE DE SILICIUM HYDRATÉ. $Si^2O^3,2HO$.

Si^2	533,48	.....	50,40
O^3	300,00	.....	28,35
2HO	225,00	.....	21,25
	1058,48		100,00

Le protoxyde de silicium hydraté a été découvert, en 1858, par MM. Wœhler et Buff.

Ce corps est amorphe, d'un blanc de neige; il est très-léger, volumineux et nage sur l'eau, qui le dissout à peine; il se précipite au fond de l'éther. Les alcalis caustiques, les carbonates alcalins et l'ammoniaque elle-même le transforment en silicate alcalin, en produisant une vive effervescence, due à de l'hydrogène qui s'échappe. Les acides concentrés, même l'acide azotique, sont sans action sur lui ; l'acide fluorhydrique

seul le dissout avec un vif dégagement d'hydrogène. Il peut être chauffé jusqu'à 300° sans perdre son eau et même sans subir d'altération. Chauffé plus fortement, il s'enflamme, lance des étincelles et répand une lumière phosphorescente; il se dégage en même temps de l'hydrogène qui brûle avec explosion. Dans l'oxygène il brûle avec dégagement de chaleur et de lumière. Chauffé dans un creuset couvert, il brûle également; mais la silice qui résulte de sa combustion est plus ou moins colorée en brun par du silicium amorphe et les parois du vase sont recouvertes d'un enduit d'acide silicique. A une température très-élevée, le protoxyde de silicium hydraté dégage de l'hydrogène silicié qui se décompose. Lorsqu'on le chauffe dans un tube ouvert, il dégage dans l'air un gaz fumant qui ne s'enflamme pas spontanément parce qu'il est mélangé à de l'hydrogène. Si l'on met le feu à ce gaz, il brûle en laissant un résidu d'acide silicique, coloré en brun par du silicium. En chauffant au rouge, dans un courant d'hydrogène, le protoxyde de silicium hydraté, et en faisant passer le gaz qui s'échappe dans un tube étiré et chauffé en un point, il se dépose du silicium sous forme d'un enduit brun et miroitant.

PRÉPARATION.

Le protoxyde de silicium hydraté se produit toutes les fois que l'on décompose par l'eau le chlorhydrate de chlorure, le bromhydrate de bromure ou l'iodhydrate d'iodure de silicium. On l'obtient aussi très-facilement comme produit secondaire dans la préparation du chlorhydrate de chlorure de silicium, en faisant arriver simultanément dans l'eau un excès d'acide chlorhydrique gazeux et de l'hydrogène saturé de chlorure de silicium. Il faut maintenir l'eau à 0°, parce qu'à la température ordinaire, le protoxyde de silicium commence à se décomposer au contact de l'eau. Cet oxyde jeté sur un filtre est lavé avec de l'eau à 0°, puis le filtre est placé entre des feuilles de papier brouillard, comprimé peu à peu, et desséché à la température ordinaire, de préférence au-dessus de l'acide sulfurique.

L'eau acide, séparée par le filtre dans la préparation de cet oxyde, subit ensuite une sorte de fermentation ; elle se remplit de bulles d'hydrogène qui s'élèvent à sa surface et qui se dégagent peu à peu en telle quantité, que lorsque le liquide est placé dans un vase fermé, le couvercle se trouve soulevé. Cette décomposition s'effectue encore plus rapidement sous l'influence de la chaleur. Mélangée à de l'ammoniaque, cette dissolution donne une grande quantité d'hydrogène. Elle possède une action réductrice énergique, mais elle ne conserve cette propriété que pendant un temps assez court.

Ce liquide, mélangé à du chlorure d'or, donne lieu à un dépôt d'or métallique, avec le chlorure de palladium, il se précipite une poudre noire de palladium métallique et de protosilicate de palladium, avec l'azotate d'argent, du silicate d'argent, avec les sels de cuivre on trouve

un précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre. Versé dans des dissolutions d'acides sélénieux et tellureux dans l'acide chlorhydrique, il en sépare du sélénium rouge et du tellure gris. Dans une dissolution de bichlorure de mercure il en précipite du protochlorure cristallin et chatoyant qui, avec un excès de ce liquide, passe à l'état de métal gris et pulvérulent. Il produit dans l'acide sulfureux un dépôt de soufre et décolore instantanément une dissolution de permangante de potasse.

Il est au contraire sans action sur les dissolutions d'acide chromique, de platine, d'iridium et d'indigo.

ACIDE SILICIQUE OU SILICE. SiO^3.

Si.....	266,74	.....	47,07
O^3.....	300,00	.....	52,93
	566,74	.....	100,00

La silice a été représentée par quelques chimistes par les formules SiO et SiO^2.

La formule SiO^3 que nous adoptons, d'après l'autorité de Berzelius, a l'avantage d'établir de l'analogie entre l'alun et le feldspath orthose.

La silice se présente sous différents états qu'il nous paraît utile de définir ici avec netteté :

1° En chauffant au rouge tous les hydrates de silice, on obtient de la silice anhydre artificielle qui est caractérisée par son insolubilité dans les acides et sa solubilité dans les dissolutions alcalines.

2° Lorsqu'on décompose le silicate de potasse par un acide, on produit de la silice hydratée qui est très-soluble dans les dissolutions alcalines et dans les acides; la composition de cet hydrate n'est pas connue, parce que ce corps perd une partie de son eau lorsqu'on le dessèche, même dans le vide, et devient alors insoluble dans les acides.

3° L'hydrate précédent, desséché à une température modérée, donne naissance à un nouvel hydrate ayant pour formule SiO^3,HO, qui est caractérisé par sa solubilité dans les dissolutions alcalines et son insolubilité dans les acides : cet hydrate se produit du reste par différentes méthodes que nous indiquerons plus loin.

4° On trouve dans la nature différentes combinaisons de silice et d'eau, qui contiennent toutes moins de 1 équivalent d'eau, et qui sont désignées sous les noms d'*opale*, de *résinite*, d'*hydrophane*, etc. Ces composés sont caractérisés par leur insolubilité dans les acides et leur solubilité dans les dissolutions alcalines bouillantes et très-concentrées.

5° On donne le nom de *quartz* à toutes les variétés naturelles de silice anhydre qui sont insolubles dans les acides et dans les dissolutions alcalines bouillantes et concentrées. Ce groupe comprend le cristal de roche, les agates, le silex, le grès, etc.

On verra dans la suite de cet article que les chimistes ont pu produire artificiellement les opales et le quartz.

Nous étudierons maintenant ces différentes variétés de silice.

La silice anhydre est solide, blanche, insipide, inodore, infusible au feu de forge ; mais elle peut être fondue au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène sous forme de globules incolores qui conservent leur transparence après le refroidissement. Si l'on jette dans l'eau froide un de ces globules, il éprouve une sorte de *trempe,* acquiert beaucoup de dureté et de ténacité, au point qu'en le frappant violemment avec un marteau d'acier sur une enclume d'acier, il laisse souvent une empreinte sur le métal sans se briser. La silice fondue, de même que l'acide borique, forme une matière visqueuse qu'on peut étirer en fils très-déliés et très-élastiques. Ces fils prennent beaucoup plus de souplesse lorsqu'on les plonge dans l'eau après les avoir chauffés au rouge blanc ; il paraît que le contact de l'eau est nécessaire pour produire cet effet, car si les fils sont placés dans un tube de platine fermé à un bout, ils se réduisent en fragments, quand on plonge dans l'eau le tube incandescent. (M. Gaudin.)

La silice n'est pas sensiblement volatile quand on la porte aux températures les plus élevées de nos fourneaux ; mais alors elle peut être entraînée en quantité assez considérable par un courant de vapeur d'eau.

La silice anhydre, après avoir été chauffée au rouge, est devenue complétement amorphe et ne polarise plus la lumière. Sa pesanteur spécifique est devenue de 2,2 tandis qu'auparavant elle était de 2,6.

Il existe deux états bien différents de l'acide silicique : dans l'un, la densité est, comme nous venons de le voir, de 2,6; dans l'autre, elle est de 2,2 à 2,3. (M. de Schaffgotsch.) On doit à M. H. Rose une étude très-complète des propriétés de l'acide silicique sous ces deux états particuliers. L'acide silicique qui a pour densité 2,6 ne se rencontre qu'à l'état cristallisé ou à l'état compacte plus ou moins cristallin; tandis que l'acide silicique, d'une pesanteur spécifique de 2,2, n'existe qu'à l'état amorphe.

L'acide silicique cristallisé constitue le cristal de roche, le quartz, l'améthyste, le grès, ainsi que le sable, qui se forme ordinairement par la désagrégation mécanique du quartz. L'acide silicique cristallisé existe seul dans le granit. On trouve l'acide silicique à l'état cristallin compacte dans la calcédoine, dans la chrysoprase, dans l'hornstein, dans la pierre à feu, dans quelques bois pétrifiés et dans d'autres masses siliceuses analogues, qui se distinguent les unes des autres, soit par le mode de leur formation, soit par des mélanges de matières étrangères qui ne leur sont pas essentielles et qui, du reste, n'y existent qu'en très-petite quantité. Les deux espèces d'acide silicique, celle qui est à l'état cristallisé et celle qui est à l'état cristallin compacte, ont presque le même poids spécifique ; seulement, le poids spécifique de l'acide silicique compacte est légèrement plus faible, bien qu'il ne descende pas au-dessous

de 2,6. En outre, ce dernier contient souvent une petite quantité d'eau et d'autres principes constituants volatils d'origine organique, quand l'acide s'est substitué à une matière organisée. De ce que l'acide silicique compacte ne se distingue pas essentiellement de l'acide silicique nettement cristallisé, il résulte que ces deux sortes d'acide silicique ont des propriétés chimiques analogues ; elles ont la même dureté, et polarisent toutes les deux la lumière, ce qui les distingue essentiellement de l'acide silicique amorphe. L'acide silicique cristallisé du cristal de roche est à l'acide silicique cristallin compacte de la pierre à feu, ce que le spath calcaire nettement cristallisé est au calcaire compacte. Si le quartz cristallisé diffère par quelques propriétés de l'acide silicique cristallin compacte, cela provient de ce que ce dernier est formé d'un agrégat de petits cristaux.

La seconde modification de l'acide silicique, qui a une densité de 2,2, s'obtient soit en faisant fondre l'acide silicique, soit en chauffant fortement l'acide silicique cristallisé, ou bien en faisant fondre l'acide silicique d'un poids de 2,6 avec les oxydes alcalins ou avec les autres bases fortes, et décomposant ensuite, par les acides forts, les silicates ainsi obtenus : l'acide silicique se sépare sous forme de flocons gélatineux, compactes, qui ne se dissolvent pas lorsqu'on ajoute de l'eau. Toutefois, la totalité de l'acide silicique n'est pas précipitée ; une portion de cet acide reste dissoute et donne une liqueur qui, abandonnée à elle-même pendant quelque temps, se transforme en une masse gélatineuse.

L'acide silicique qui provient de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau appartient également à la modification de l'acide amorphe. Cet acide, qui est dans un état de division extrême, a une densité de 2,2 ; il acquiert une densité de 2,301 si on le maintient longtemps à la température du rouge blanc. (M. DE SCHAFFGOTSCH.)

Cet acide ne polarise pas la lumière.

Les enveloppes solides des infusoires sont également formées d'acide silicique amorphe, qui ne polarise pas la lumière et présente une densité de 2,2.

Les deux modifications de l'acide silicique, d'une densité de 2,6 et d'une densité de 2,2, se distinguent essentiellement l'une de l'autre par leurs propriétés chimiques, tandis qu'elles présentent quelques propriétés physiques analogues. Ainsi, le verre qui a été obtenu par la fusion de la silice, ainsi que quelques opales naturelles, ont une dureté semblable à celle du cristal de roche.

A l'état pur, les deux modifications de l'acide silicique sont insolubles dans les oxacides, même à une température élevée. Ce n'est que lorsque l'acide silicique a été séparé de ses combinaisons avec les bases fortes, par l'action des acides, qu'on peut obtenir dans certaines circonstances sa dissolution ; mais une fois qu'il s'est déposé, il est insoluble dans les oxacides, même dans les acides borique et phosphorique en fusion.

L'acide silicique ne se dissout pas dans les hydracides, à l'exception de l'acide fluorhydrique. Cet hydracide dissout complétement l'acide silicique; la solubilité de la silice dans l'acide fluorhydrique est la réaction qui permet de caractériser avec le plus de facilité l'acide silicique et les silicates; réciproquement, on peut aisément distinguer l'acide fluorhydrique de tous les autres acides qui lui ressemblent à l'aide de la réaction exceptionnelle qu'il exerce sur l'acide silicique et les silicates. L'acide silicique qui se dissout le plus facilement est l'acide silicique amorphe; et parmi les variétés d'acide silicique amorphe, nous signalerons spécialement celle qui se produit par la décomposition de l'acide fluosilicique au moyen de l'eau. Lorsque la dissolution est faite avec de l'acide fluorhydrique concentré et fumant, on constate une forte élévation de température, et de plus une effervescence pour la silice, d'une densité de 2,2, quand bien même elle aurait été calcinée. L'acide silicique cristallisé en poudre fine, de la densité de 2,6, se dissout lentement dans l'acide fluorhydrique. Il existe cependant une différence entre l'acide silicique cristallisé (cristal de roche) et l'acide silicique compacte (pierre à feu) quant à la manière dont ils se dissolvent dans l'acide fluorhydrique. Le dernier, en se dissolvant, produit une légère élévation de température qu'il n'est pas possible d'observer dans le premier.

La dissolution de l'acide silicique dans l'acide fluorhydrique étendu, est plus lente; et même cet hydracide dilué n'attaque que faiblemen l'acide silicique cristallisé.

Un mélange de 1 partie d'acide silicique, d'une densité de 2,2, et de 3 parties de fluorhydrate d'ammoniaque, soumis à la calcination dans un creuset de platine, disparaît complétement sans laisser de résidu; au contraire, du quartz, placé dans les mêmes conditions, ne se volatilise que difficilement, et ce n'est qu'en ajoutant trois ou quatre fois du fluorhydrate d'ammoniaque que l'on obtient sa complète transformation en fluorure de silicium gazeux.

L'acide fluorhydrique dissout également les combinaisons d'acide silicique et particulièrement le verre. Une lame de verre, recouverte d'une couche de cire sur laquelle on a gravé des caractères d'écriture, exposée aux vapeurs de l'acide fluorhydrique, est fortement attaquée; tandis que dans le même temps une plaque de cristal de roche préparée de la même manière ne l'est que très-faiblement. Si l'on choisit une lame de calcédoine et une lame de quartz nettement cristallisé, cette dernière n'est pas attaquée, tandis qu'on peut reconnaître avec la plus grande netteté les traits d'écriture sur la calcédoine. Cette différence, dans la manière dont se comportent à l'égard de l'acide fluorhydrique la calcédoine et le quartz, qui appartiennent tous les deux à la même modification de l'acide silicique et qui se rapprochent d'ailleurs par leurs propriétés chimiques, est digne de remarque.

La dissolution de l'acide silicique dans l'acide fluorhydrique s'opère mieux dans des vases de platine. La dissolution se volatilise complétement par l'action de la chaleur, en produisant une fumée épaisse, lorsque l'acide silicique est pur. S'il reste un résidu fixe plus ou moins considérable, c'est que l'acide silicique employé n'est pas pur; aussi, les plus petites quantités de matières étrangères que contient l'acide silicique ne peuvent pas être mieux reconnues qu'en dissolvant l'acide silicique dans l'acide fluorhydrique pur et évaporant ensuite la dissolution.

Lorsqu'on projette de la silice en poudre dans du carbonate de soude maintenu en fusion, il se produit une vive effervescence; il se forme du silicate de soude et l'acide carbonique se dégage.

La potasse, la soude, la baryte, réagissent à chaud sur la silice libre ou combinée. Les deux premières bases forment avec la silice des silicates solubles attaquables par les acides; on se sert de cette propriété pour rendre solubles dans les acides un grand nombre de substances minérales. Ainsi, un silicate d'alumine, de glucine, de chaux ou de fer, inattaquable par les acides, étant fondu au creuset d'argent avec deux ou trois fois son poids de potasse caustique, ou bien calciné au feu de forge dans un creuset de platine avec du carbonate de soude ou de baryte, devient soluble dans l'acide chlorhydrique.

La silice anhydre, qui se rencontre dans la nature sous diverses formes, et qui constitue le quartz, est insoluble dans une dissolution concentrée de potasse caustique, même avec l'aide de la chaleur. Mais la silice anhydre qu'on obtient en chauffant au rouge les hydrates de silice artificiels, dont nous parlerons plus loin, et la silice cristallisée d'une densité de 2,6 qui a été ramenée à une densité de 2,2 et réduite en poudre fine, sont toujours solubles dans la potasse. Ces deux variétés de silice anhydre constituent donc bien deux modifications particulières de l'acide silicique. Lorsqu'on calcine au feu de forge la silice anhydre obtenue artificiellement, et qui est soluble dans la potasse, on lui fait perdre sa solubilité dans les dissolutions alcalines et on la rapproche du quartz. (Fremy.)

Une dissolution concentrée de borate de soude dissout, à l'aide d'une ébullition très-prolongée, une très-petite quantité d'acide silicique amorphe (préparé au moyen du fluorure de silicium) dans un grand état de division; si l'on étend d'eau, la petite quantité de silice dissoute se dépose immédiatement.

L'hydrogène, le charbon, le phosphore, le chlore, les métaux sont sans action sur la silice. Toutefois, en soumettant la silice à la double influence du charbon et du chlore, on la décompose; il se forme de l'oxyde de carbone et du chlorure de silicium.

Certains métaux, et particulièrement le fer et le platine, réduisent la silice en présence du charbon, et forment de l'oxyde de carbone et un siliciure métallique. Ainsi, lorsqu'on fond dans un creuset brasqué un mélange d'oxyde de fer et de silice, on obtient un culot de fonte dans le-

quel la proportion du silicium peut s'élever jusqu'à 5 à 6 centièmes du poids du fer.

L'acide silicique en dissolution est un acide très-faible, l'acide carbonique et les acides végétaux le chassent de ses combinaisons ; mais, en raison de sa fixité, il peut chasser de leurs combinaisons les acides les plus énergiques ; c'est ainsi qu'il décompose les sulfates à une température élevée.

Le cristal de roche et la pierre à feu ne sont pas entièrement insolubles dans l'hydrate de potasse, mais la quantité qui se dissout est très-faible par rapport à la proportion d'acide silicique d'une densité de 2,2, qui est dissoute par un même poids de potasse. Tandis que 1 partie d'acide silicique, provenant de l'action de l'eau sur le fluorure de silicium, se dissout complétement, à l'aide de l'ébullition, dans une liqueur qui contient 2 parties de potasse, une quantité égale de la même dissolution, en contact avec 1 partie de quartz pulvérisé, ne dissoudra que 0,009 d'acide silicique, et, en réagissant sur 1 partie de pierre à feu en poudre, elle ne fixera que 0,038 d'acide silicique. Aussi, l'acide silicique, d'une densité de 2,2, est seul convenable pour la préparation des silicates alcalins par voie humide.

Les dissolutions des carbonates alcalins fixes se comportent d'une manière analogue à l'égard des deux modifications de l'acide silicique. L'acide silicique cristallisé du quartz et l'acide silicique cristallin de la pierre à feu ne se montrent pas complétement insolubles lorsqu'on les fait bouillir avec des dissolutions de carbonates alcalins ; mais une dissolution concentrée de carbonate de soude dissout, avec l'aide de l'ébullition, dix-huit fois plus d'acide silicique provenant du fluorure de silicium, que de quartz et de pierre à feu, même réduits en poudre très-fine. En effet, la solubilité du quartz et de la pierre à feu dans une dissolution de carbonate alcalin est également faible.

L'acide silicique d'une densité de 2,2 absorbe l'eau, aussi bien celle que l'on verse dessus que celle qui existe dans l'atmosphère ; l'acide silicique retient cette eau à une température assez élevée. Ni à l'état cristallisé, ni à l'état cristallin compacte, l'acide silicique, d'une densité de 2,6, n'absorbe l'eau de la même manière que l'acide précédent.

L'acide silicique amorphe, que l'on rencontre dans la nature, ne polarise ordinairement pas la lumière ; cependant quelques hyalites possèdent cette propriété, ce qui, du reste, ne doit pas surprendre, puisque plusieurs espèces de verre, rapidement refroidies, peuvent polariser la lumière.

La silice présente au chalumeau des caractères dont on se sert souvent pour la distinguer des autres substances. Elle ne se dissout qu'en proportions extrêmement faibles dans un globule incandescent de sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque). Pendant l'insufflation, elle nage dans le globule liquide et transparent et y forme une masse opaque qu'on distingue facilement. Lorsqu'on chauffe, avec le

sel de phosphore, de la silice mêlée ou unie à des bases, celles-ci se dissolvent, tandis que la silice reste isolée dans le globule.

Chauffée sur un charbon avec une petite quantité de soude, la silice forme un verre incolore qui reste limpide après le refroidissement. Cette dissolution est accompagnée d'une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. La silice se dissout aussi dans le borax, mais beaucoup plus difficilement que dans la soude.

ANALYSE.

Berzelius a déterminé directement la composition de la silice en brûlant le silicium dans l'oxygène. Il a trouvé que la silice contient 51,9 d'oxygène, et 48,1 de silicium, ou 100 d'oxygène et 92,44 de silicium.

Si l'on considère la silice comme formée d'équivalents égaux de silicium et d'oxygène, l'équivalent du silicium est 92,44.

Mais la plupart des chimistes regardent la silice comme formée de 1 équivalent de silicium et de 3 équivalents d'oxygène, et lui donnent la formule SiO^3. L'équivalent du silicium se déduit alors de la proportion suivante :

$$51,9 : 48,1 :: 300 : x$$
$$x = 277,50.$$

L'analyse du chlorure de silicium peut également servir à déterminer l'équivalent du silicium et à établir d'une manière indirecte la composition de la silice.

1000 parties d'argent dissoutes dans l'acide azotique sont précipitées à l'état de chlorure par 394,448 parties de chlorure de silicium.

Ce chlorure correspondant à l'acide SiO^3 a pour formule $SiCl^3$.

En prenant pour les équivalents du chlore et de l'argent les nombres 443,20 et 1349,01, on peut déduire l'équivalent du chlorure de silicium de la proportion suivante :

$$1000 : 394,448 :: 3Ag \text{ ou } 4047,03 : x$$
$$x = 1596,342.$$

En retranchant de ce nombre 3 équivalents de chlore, soit 1329,60, le reste 266,742 représente 1 équivalent de silicium, en supposant que l'on donne au chlorure de silicium la formule $SiCl^3$, et, par conséquent, la formule SiO^3 à la silice.

Cet équivalent peut servir à calculer la composition centésimale de la silice ; en effet ce nombre représentant la quantité de silicium qui s'unit à 300 d'oxygène pour former la silice, on peut poser la proportion suivante :

$$266,742 + 300 \text{ ou } 566,742 : 300 :: 100 : x$$
$$x = 52,93.$$

La silice est donc formée de

52,93 oxygène,
47,07 silicium,
100,00 silice.

La détermination de l'équivalent du silicium par la combustion directe de ce corps dans l'oxygène ne pouvant être faite qu'approximativement, on conçoit que la composition de la silice déduite de cette expérience par Berzelius diffère notablement de celle qui a été calculée en partant de l'action du chlorure de silicium sur l'azotate d'argent.

Nous remplaçons donc le nombre 277,778, qu'on trouve dans les tables de Berzelius, par le nombre 266,742 déduit de l'analyse du chlorure de silicium. (PELOUZE.)

Quelques chimistes ont donné à la silice la formule SiO^2, et d'autres la formule SiO. La formule SiO^2 a été adoptée définitivement par M. H. Rose.

PRÉPARATION.

On prépare la silice anhydre en soumettant ses hydrates à la calcination.

On connaît plusieurs combinaisons de silice et d'eau, qu'on obtient par les procédés suivants :

1° On calcine dans un creuset de terre, ou mieux de platine, une matière siliceuse : du quartz, du feldspath ou du sable, avec 4 parties de carbonate de potasse. Lorsque la masse est refroidie, on la traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout complétement le silicate alcalin ; en effet la silice hydratée qui sort d'une combinaison avec un alcali est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. On filtre la liqueur et on l'évapore à sec ; par cette évaporation, la silice, perdant probablement une partie de son eau, devient complétement insoluble ; on peut alors la reprendre par l'eau pour la purifier, et la laver avec de l'acide chlorhydrique concentré pour lui enlever les oxydes métalliques qu'elle peut retenir.

La silice que l'on obtient en précipitant à la température ordinaire un silicate alcalin par un acide est un hydrate à proportions définies. Après avoir été desséché dans le vide ou dans l'air sec, cet hydrate contient encore 16,5 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule SiO^3,HO.

Cette silice monohydratée n'est plus sensiblement soluble dans les acides ; elle devient transparente lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique et paraît alors se dissoudre ; mais si l'on abandonne la liqueur au repos, on voit bientôt la silice se déposer, et la liqueur acide n'en contient pas une quantité appréciable. Il est donc probable qu'un silicate alcalin, traité par un acide, donne d'abord un hydrate soluble dans les acides contenant plus de 1 équivalent d'eau, et que cet hydrate, par une évaporation dans le vide, se transforme en un nouvel hydrate SiO^3,HO qui est insoluble dans les acides.

La silice monohydratée, desséchée à une température de 100 à 120°, perd la moitié de son eau et se transforme en un hydrate $(SiO^3)^2,HO$. (M. Doveri.)

2° On prépare de la silice hydratée parfaitement pure en décomposant par l'eau le fluorure de silicium. Il se forme dans ce cas de la silice gélatineuse et de l'acide hydrofluosilicique :

$$3SiFl^3 + 3HO = SO^3 + (HFl)^3,2SiFl^3.$$

Cette réaction sera décrite en traitant du fluorure de silicium. On obtient également de la silice monohydratée en décomposant par l'eau le sulfure de silicium.

La silice préparée par l'une de ces deux méthodes et desséchée dans le vide, a la même composition que celle que l'on obient en décomposant un silicate par un acide ; sa formule est SiO^3,HO.

3° On peut obtenir de la silice hydratée en masses dures et transparentes comme le cristal de roche, en abandonnant l'éther silicique à l'action de l'air humide. Cet hydrate contient 78,2 de silice anhydre, et 21,8 d'eau, ce qui correspond à la formule $(SiO^3)^2,3HO$. Sa densité est 1,77. (Ebelmen.)

4° On produit artificiellement un hydrate de silice particulier, qui présente toutes les propriétés d'un hydrate de silice naturel que l'on nomme *hydrophane :* ce corps, encore opaque dans son état ordinaire, devient transparent quand on le plonge dans l'eau, et reprend ensuite son opacité quand on le retire de ce liquide et qu'on l'expose à l'air.

On prépare l'hydrophane artificielle en abandonnant à l'air humide l'éther silicique préalablement mêlé à une petite quantité de chlorure de silicium. En introduisant, soit dans l'éther silicique, soit dans la dissolution alcoolique de chlorure de silicium, des matières colorantes solubles dans l'alcool, on obtient de la silice colorée par des teintes très-variées et souvent très-belles. Une dissolution alcoolique de chlorure de cuivre donne à la silice une belle teinte d'un vert émeraude, sans lui faire perdre sa transparence ; le chlorure de cobalt donne une teinte rose ; le chlorure d'or une belle couleur d'un jaune topaze. (Ebelmen.)

L'hydrophane se forme également lorsqu'on fait arriver du chlorure de silicium dans une cloche où l'on entretient constamment de l'air humide. (M. Langlois.)

ÉTAT NATUREL.

La silice est un des corps les plus répandus dans la nature.

Elle fait partie de toutes les roches primitives, des argiles, des terrains des diverses formations, de la gangue d'un grand nombre de minéraux et de presque toutes les pierres précieuses. On la rencontre en petite quantité dans la cendre de la plupart des végétaux.

Certaines eaux contiennent de la silice en dissolution, notamment les

eaux des geysers de l'Islande (Voyez *Sources jaillissantes de l'Islande*, p. 269), qui en contiennent 519 milligrammes par litre. On donne généralement, en Islande, le nom de *Geysir* (*fig.* 474) à une source thermale

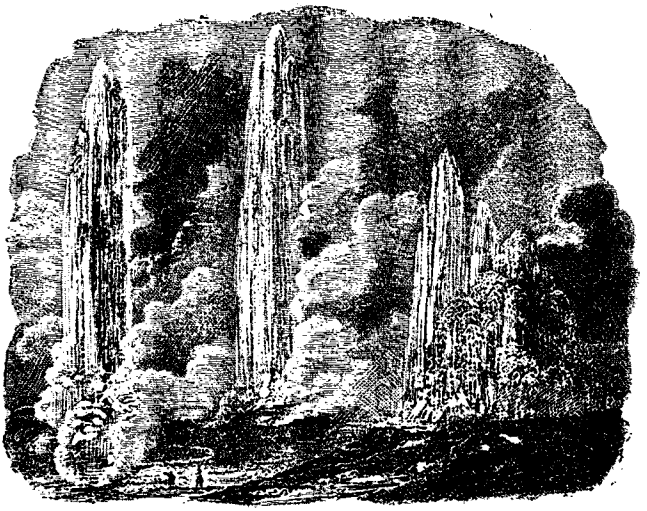


Fig. 474.

jaillissante, et l'on réserve les noms de *hver* (chaudron) et *laug* (bain) aux sources simplement bouillonnantes, ou tout à fait tranquilles, enfermées dans des bassins presque toujours réguliers, circulaires ou elliptiques. Les sources jaillissantes les plus célèbres par leur volume, par la beauté de leurs éruptions et par l'importance des dépôts qu'elles ont formés et qu'elles forment encore, sont celles que l'on désigne sous les noms de *Grand-Geysir* et de *Strokkur*. Au Grand-Geysir, dont les eaux se sont construit un bassin très-régulier en forme de tronc de cône surbaissé, les éruptions sont précédées par des détonations souterraines semblables à un bruit lointain d'artillerie, et qui ébranlent assez fortement la base et les parties latérales du cône. A la suite de chaque détonation, la colonne d'eau qui occupe le canal central est soulevée, sous forme de demi-sphère, à quelques mètres au-dessus de la surface du bassin, puis tout rentre dans le calme. Ces détonations et ces soulèvements de la masse liquide se produisent assez régulièrement toutes les deux heures; cependant, elles sont loin d'annoncer toujours une grande éruption; mais, quand celle-ci doit avoir lieu, des détonations plus fortes et plus rapprochées que les premières se font entendre, les soulèvements de la colonne centrale deviennent de plus en plus considérables, et tout à coup une immense colonne d'eau, de 3 mètres de diamètre à sa base, s'élève dans les airs à une hauteur qui varie entre 30 et 50 mètres, s'épanouit en gerbe à son sommet et retombe en partie dans la grande vasque, de 18 mètres de diamètre, qui forme le bassin

de la source ; le reste de la masse d'eau inonde les parois extérieures du cône, et se répand dans les petits ruisseaux qui sillonnent le plateau sur lequel il repose. La colonne d'eau n'atteint généralement sa plus grande hauteur que lorsque plusieurs jets consécutifs et séparés par des intervalles très-courts ont préparé l'observateur au magnifique spectacle que le Geysir lui réserve, et dont la durée est de 5 à 7 minutes.

Lorsque les éruptions du Strokkur ont lieu naturellement, l'eau jaillissante est tout aussi limpide que celle du Geysir ; et si le temps est calme et qu'on jouisse d'un beau soleil, rien ne saurait rendre la magnificence de ces immenses colonnes d'eau parfaitement verticales et reflétant les brillantes couleurs de l'arc-en-ciel. Mais si l'on a excité le Strokkur par des mottes de terre ou de gazon, l'eau se charge d'une couleur noire souvent très-foncée et le phénomène perd beaucoup de sa splendeur.

La silice remplace souvent les corps organiques ou les substances calcaires et produit alors des phénomènes de *silicification*. Les coquilles sont quelquefois silicifiées par la silice cristallisée qui est alors sous la modification qui constitue le quartz. On trouve dans les éponges des filaments qui sont formés par de la silice pure ayant les propriétés chimiques du quartz.

Dans les dépôts du Geyser actuel, au milieu d'une argile très-plastique, on rencontre de petites tiges de bouleau, de la grosseur de celles qui vivent encore dans la contrée, entièrement silicifiées, et converties en calcédoine ; l'argile elle-même est pétrie de petits cristaux de pyrite blanche, formée aux dépens du fer qu'elle contient et du soufre des fumarolles. Au-dessus de ces tiges calcédonieuses, et en s'avançant vers les concrétions les plus modernes, on ne trouve plus que des feuilles de bouleau et un lacis de plantes herbacées formant une sorte de travertin siliceux. Dans cette même partie, et toujours au milieu d'une argile rougeâtre, il existe une couche mince, très-régulière et très-étendue de calcédoine zonée ; cette substance, translucide tant qu'elle reste plongée dans l'argile humide, devient opaque et d'un blanc d'émail par une simple dessiccation à l'air, sans pouvoir reprendre sa translucidité, même par une immersion prolongée. (M. Descloizeaux.)

La silice existe dans la nature à l'état hydraté et le plus souvent à l'état anhydre.

On rencontre dans certains terrains, et notamment dans les terrains tertiaires supérieurs du département du Puy-de-Dôme, des masses de silice hydratée, complétement soluble dans les acides et dans les alcalis. Quelquefois cette silice est presque pure ; le plus souvent elle est mêlée de différents sables, de carbonate de chaux, etc. L'étude microscopique de la silice de Ceyssat a fait reconnaître qu'elle se compose des mêmes espèces d'infusoires dont la présence a été constatée dans le tripoli.

Il existe aux environs d'Alger un hydrate de silice pulvérulent,

très-léger dont la composition peut être représentée par $(SiO^3)^6,HO$.

(M. SALVÉTAT.)

Nous examinerons maintenant les propriétés des principales espèces de silice anhydre ou hydratée que l'on trouve dans la nature.

Résinite.

On désigne sous le nom de *résinite* plusieurs variétés de silice qui présentent une cassure conchoïde analogue à celle de la résine. Les minéraux qui possèdent les caractères de la résinite renferment constamment de l'eau dont la proportion peut quelquefois dépasser 10 pour 100; ils ne sont pas solubles dans les acides. La résinite se rencontre en petits filons ou en amas dans les terrains volcaniques ou dans les terrains de porphyres; on attribue sa formation à des dépôts de silice gélatineuse.

La résinite proprement dite est brune ou verdâtre.

L'*opale*, qui doit être considérée comme de la silice hydratée, est, quelquefois, presque transparente et présente des couleurs variables; les opales du Mexique sont d'un rouge hyacinthe; celles de la Hongrie possèdent des reflets irisés. Les opales irisées ont souvent beaucoup de valeur; mais les opales communes, qui sont blanches et d'apparence laiteuse, sont peu estimées.

Les opales peuvent provenir d'origines diverses. Plusieurs se rencontrent dans le basalte et dans d'autres roches de formation volcanique, aux dépens desquelles elles se sont formées, bien moins par fusion que par désagrégation; soumis à l'action de la chaleur, le basalte se comporte de la même manière que l'opale. Il contient des proportions variables d'eau qu'élimine une température de 100°. Un très-grand nombre de minéraux, de l'espèce des opales, n'ont pas pris naissance dans les formations plutoniennes et proviennent d'une autre origine. On trouve souvent l'opale sous forme de masses remplissant les pétrifications, comme le fait l'acide silicique d'un poids spécifique de 2,6. On a trouvé des bois siliceux dont quelques-uns étaient constitués par de l'acide silicique d'une densité de 2,6, tandis que d'autres étaient formés de concrétions siliceuses de l'espèce des opales. Il paraît même que ces derniers auraient eu à supporter une certaine compression et une certaine torsion qui n'ont pas été observées pour les autres.

(MM. SCHMIED et SCHLEIDEN.)

Ces opales ont peut-être été produites par un durcissement de l'acide silicique à l'état gélatineux. L'acide silicique en dissolution se serait séparé à l'état d'acide silicique gélatineux présentant une densité de 2,2; tandis que l'acide silicique d'une densité plus élevée, constituant la pierre à feu, la calcédoine et le quartz cristallisé, aurait été formé par une dissolution d'acide silicique qui, en se concentrant lentement, aurait abandonné du quartz cristallisé. Par conséquent, l'acide silicique cristallisé peut se rencontrer avec l'acide silicique amorphe et provenir

d'une même dissolution siliceuse. Ainsi, à Kofemütz, dans les gangues de serpentine, à côté de la chrysoprase, qui est formée d'acide silicique cristallin d'une densité de 2,6, on rencontre aussi l'opale. De petites quantités d'acide silicique appartenant à l'espèce des opales paraissent se trouver fréquemment à côté de l'acide silicique cristallin compacte, et cela pourrait être en partie la cause des petites différences qui existent dans les propriétés physiques et chimiques de l'acide silicique cristallisé et de l'acide silicique cristallin compacte. (M. Fuchs. M. H. Rose.)

L'opale perd son eau à une température qui n'est pas très-élevée; si on la soumet ensuite à l'action d'une forte chaleur, elle prend un grand accroissement de densité. L'opale contient une très-petite quantité d'une matière organique particulière, qui prend une teinte noire par l'action de l'acide sulfurique. (M. Damour.)

Nous donnerons ici quelques détails sur les propriétés des opales et sur la quantité d'eau qu'elles contiennent :

Résinite de Hongrie	8	pour 100 d'eau.
Opale commune de Hongrie	5	—
Opale de feu du Mexique	7,75	—
(Klaproth.)		
Hyalite de Hongrie	8,68	—
(Beudant.)		
Hyalite de Waltch (Bohême)	3	—
(M. de Schaffgotsch.)		
Geysérite presque vitreuse	7,6	—
Geysérite opaque et poreuse	12,1	—
Opale noble de Guatimala (Mexique)	6,3	—
Opale noble du Mexique	8	—
Opale de l'Amérique méridionale	7,7	—
Opale de l'île de Canarie	13,8	—
Opale de la Grande-Canarie	8,3	—
Opale de Musinet, près Turin	10,6	—
Opale de Hongrie	10,4	—
Opale de Bohême	6,6	—
Résinite de la Guadeloupe	7,6	—
(Fremy.)		

Il résulte d'un travail de M. Damour sur les hydrates de silice naturels, que le règne minéral présente à l'état libre quatre hydrates de silice qui peuvent être représentés par les formules suivantes :

Opale du Mexique Geysérite (incrustations siliceuses des geysers)	$HO,2SiO^3$.
Opale de Hongrie	$HO,3SiO^3$.
Résinite du Mexique	$HO,4SiO^3$.
Hyalite	$HO,6SiO^3$.

Il est facile de reconnaître que ces corps contiennent de l'eau sous deux états différents, c'est-à-dire de l'eau combinée chimiquement avec la silice et de l'eau interposée mécaniquement entre leurs pores. Tous

les hydrates naturels de silice, même ceux qui paraissent vitreux, sont très-poreux. On peut constater cette porosité en les chauffant légèrement, et en les plongeant ensuite dans l'eau : on voit bientôt le liquide, en s'introduisant dans la masse, chasser l'air qui s'y trouvait encore; du reste, un morceau d'opale calciné happe à la langue comme de l'argile que l'on a chauffée. Lorsqu'on expose une opale à une douce chaleur ou même à l'action du vide, elle perd une certaine quantité d'eau qu'elle reprend ensuite quand on la conserve pendant quelque temps à l'air humide; mais après une dessiccation de plusieurs heures à la température de 140°, elle est encore très-hydratée et ne devient anhydre que lorsqu'on la chauffe au rouge. Il est évident que la quantité d'eau qui ne se dégage pas à 140° est combinée avec la silice et constitue un véritable hydrate. Les opales et les résinites se dissolvent complétement dans les dissolutions alcalines concentrées, mais avec une extrême lenteur : la silice ne se trouve donc pas dans ces corps sous la modification qui constitue le quartz. Du reste, les opales, après avoir été fortement calcinées, présentent une densité très-voisine de 2,2.

La quantité d'eau contenue dans les hydrates naturels de silice varie de 6 à 12 p. 100; leur composition n'offre pas une constance suffisante pour qu'il soit possible de les représenter par des formules. Nous ne pensons donc pas que l'opale du Mexique puisse être représentée par : $HO,2(SiO^3)$; l'opale de Hongrie, par : $HO,3(SiO^3)$; la résinite du Mexique, par : $HO,4(SiO^3)$, et l'hyalite, par : $HO,6(SiO)^3$.

Il nous paraît plus simple d'admettre que les hydrates naturels de silice dérivent tous de l'hydrate de silice SiO^3,HO, *et que sous l'influence* de causes encore inconnues, cet hydrate a perdu une partie de son eau, de manière à former des mélanges à proportions variables de silice anhydre et de silice monohydratée. (Fremy.)

Dans les réactions par voie humide, l'acide silicique, étant probablement le plus faible de tous les acides minéraux, se combine en toutes proportions avec une base aussi faible que l'eau, qui présente quelquefois des réactions énergiques aussi fortes que celles de l'acide silicique.

L'*hyalite*, qui ne contient que 3 pour 100 d'eau, se rencontre en petites concrétions globuliformes et transparentes, analogues aux concrétions de gomme qui se forment sur certains arbres. Lorsque ces concrétions sont opaques, on leur donne le nom de *fiorite*.

L'hyalite devrait être considérée comme de la silice anhydre et amorphe se trouvant sous la modification qui constitue le quartz et se rapproche beaucoup des agates, et non comme de la résinite, car ce corps présente les propriétés chimiques du quartz et ne se dissout pas dans les dissolutions alcalines : cependant, les hyalites, semblables aux hydrates de silice, ne possèdent, sauf quelques exceptions, ni double réfraction ni pouvoir rotatoire.

L'hyalite de Waltsch est la variété d'opale qui a servi à déterminer la

densité de l'espèce; elle possède un poids spécifique de 2,15, et présente à l'analyse la composition suivante :

Acide silicique.....	96,0
Sesquioxyde de fer.....	0,8
Chaux.....	0,2
Eau.....	3,0
	100,0

Cette hyalite, exposée à la température d'un four à porcelaine, augmente de volume et forme une masse spongieuse offrant des matières vitreuses. Cette masse, réduite en poudre impalpable, a une densité de 2,20. (M. DE SCHAFFGOTSCH.)

L'*hydrophane* est une variété de résinite blanche ou d'un jaune rougeâtre qui est opaque et qui devient transparente dans l'eau.

La *geysérite*, connue également sous le nom de *quartz thermogène*, constitue les incrustations qui se forment autour des bassins d'où jaillissent les eaux chaudes siliceuses, tels que les geysers de l'Islande; elle est blanche, souvent d'un blanc grisâtre, ou légèrement colorée par l'oxyde de fer; elle raie facilement le verre, elle est infusible au chalumeau; chauffée dans un chalumeau, elle laisse dégager de l'eau douée d'une odeur empyreumatique. M. Damour la considère comme un hydrate naturel de la formule $6(SiO^3),HO$.

Certains bois fossiles sont formés tantôt de résinite, tantôt de quartz, qui remplacent molécule à molécule le tissu ligneux, de sorte que la structure intérieure du végétal est exactement reproduite dans les pétrifications de cette espèce. D'autres bois fossiles, formés de carbonate de chaux, ne présentent au contraire que la forme extérieure des végétaux primitifs.

La *randanite* est une variété de silice gélatineuse qui se trouve dans les Ardennes, à Ayssat, et aux environs de Randon dans le département du Puy-de-Dôme, elle se présente sous l'apparence d'une terre jaunâtre friable, pulvérulente, très-légère; mêlée à un vingtième d'argile blanche réfractaire, elle a servi à faire des briques, qui, cuites dans un four à tuiles en sortirent blanches, sonores, et n'ayant qu'une pesanteur spécifique de 0,595.

Elle a donné à l'analyse :

Eau, acide carbonique, matière organique...	10,00
Sables divers par décantation.....	0,80
Silice gélatine pure.....	87,20
Fer et alumine.....	2,00
Chaux et magnésie.....	traces.
	100,00

(M. FOURNET.)

La *malthacite* et la *michaëlite* sont des hydrates de silice analogues à la

randanite. La première est d'un blanc jaunâtre, d'un éclat cireux translucide, sa pesanteur spécifique est 1,99; elle a donné à l'analyse :

Silice	50,20	
Alumine	10,70	
Peroxyde de fer	3,10	
Chaux	0,20	
Eau	35,80	
	100,00	(M. Meissner.)

La seconde est composée de :

Silice	85,65	
Eau	14,35	
	100,00	(M. Kobell.)

Quartz incolore cristallisé.

Les minéralogistes donnent le nom de *quartz* à toutes les variétés de silice anhydre qui ne sont pas solubles dans les dissolutions de potasse concentrées et bouillantes; elles comprennent le cristal de roche, le quartz coloré, les agates, le silex pyromaque, le silex meulière, le jaspe, le grès.

Cette division paraît excellente et doit être adoptée par tous les chimistes, puisqu'elle repose sur deux caractères très-nets, qui sont l'insolubilité dans les dissolutions de potasse, et l'absence de l'eau d'hydratation. En examinant cependant les différentes variétés de quartz, on reconnaît que ces caractères manquent souvent de netteté, parce que presque tous les échantillons de quartz éprouvent, par la calcination, une perte de 1 à 3 centièmes, et qu'ensuite il n'existe pas de ligne de démarcation bien tranchée entre une dissolution de potasse étendue qui ne dissout aucune des variétés de quartz et l'hydrate en fusion qui les dissout toutes. Le quartz est une des substances les plus abondantes du règne minéral. Lorsqu'il est incolore et cristallisé, il prend le nom de *cristal de roche, quartz hyalin*, à cause de sa limpidité et de sa transparence.

La forme habituelle du cristal de roche est un prisme à six pans, terminé par des pyramides à six faces (*fig.* 475). Les cristaux de quartz présentent une multitude d'altérations de la forme primitive.

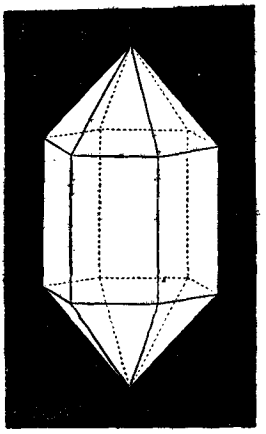


Fig. 475.

La densité du quartz hyalin est 2,6. Il devient électrique par le frottement. Il jouit de la réfraction double. Sa dureté est considérable; il entame le verre et même l'acier. Il fait feu au briquet.

Le quartz est entièrement insoluble dans les acides ; il est attaqué sous l'influence de la chaleur par les hydrates de potasse et de soude en fusion, l'opération doit se faire dans un creuset d'argent ; il se produit ainsi un silicate alcalin soluble, qui, par l'action des acides, même par celle de l'acide carbonique, laisse déposer de la silice hydratée.

Certains cristaux de quartz contiennent des gouttes d'un liquide qui présente de l'analogie avec les huiles de naphte ou de pétrole (M. BREWSTER) ; dans ce cas, le quartz prend le nom de *quartz aérohydre*, parce que les cavités tubulées qui se trouvent dans les cristaux ne sont remplies qu'en partie par le liquide, et présentent des bulles de gaz qui se déplacent lorsqu'on incline les cristaux.

On obtient de la silice anhydre et cristallisée identique au quartz hyalin en faisant passer du chlorure ou du fluorure de silicium et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. Il se forme ainsi de la silice et de l'acide chlorhydrique :

$$SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HCl.$$

Le verre, décomposé par l'eau à une température et à une pression élevées, donne naissance à des cristaux de quartz très-nets. Le silicate de chaux du verre forme de la *wollastonite* ou *tafelspath* (CaO,SiO^3) ; les oxydes alcalins, au contraire, et l'acide silicique qui y était combiné se dissolvent ; mais ce dernier se dépose de la dissolution sous forme de cristaux de quartz et produit des incrustations qui ressemblent à celles que l'on rencontre dans la nature. Les cristaux de quartz ainsi obtenus sont souvent d'une transparence complète et atteignent quelquefois la longueur de 2 millimètres. (M. DAUBRÉE.)

On peut aussi préparer de la silice anhydre sous forme de sable cristallin, en chauffant à 200 ou 300°, dans un tube fermé aux deux bouts, une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide carbonique. Pour réaliser cette dernière condition, on fait un mélange de bicarbonate de soude, d'un silicate alcalin et d'un excès de sulfure d'arsenic ; ces trois corps réagissent sous l'influence de l'eau à 200°, il se forme un sulfarséniate de sodium, et les acides carbonique et silicique deviennent libres. (M. DE SÉNARMONT.)

Les expériences précédentes tendent à prouver que l'acide silicique nettement cristallisé, d'une densité de 2,6, tel qu'il se présente dans le cristal de roche et dans le quartz, ne paraît avoir pu se produire qu'avec le concours de l'eau. En effet, dans beaucoup de formations l'acide silicique cristallisé se trouve à côté de l'acide silicique cristallin compacte, tandis que l'on n'a jamais pu réussir à obtenir par fusion de l'acide silicique cristallisé ni de l'acide silicique cristallin compacte, quoique différentes recherches aient été entreprises dans ce but.

Un motif sérieux qui empêche d'admettre que, avant sa solidification,

le quartz était à l'état de fusion ignée, c'est que, si l'on parvient à opérer, à l'aide d'une température élevée, la fusion du quartz, le quartz ainsi fondu forme une modification de l'acide silicique toute particulière. Après la fusion, l'acide silicique est complétement amorphe, transparent comme l'est le verre ; il a alors une pesanteur spécifique de 2,2. On ne trouve pas dans la nature, et notamment dans le granit, de l'acide silicique cristallin ayant une densité aussi faible.

On pourrait encore admettre que l'acide silicique fondu possède la propriété de passer à l'état cristallisé, tel qu'on le trouve dans le granit, par un refroidissement très-lent, ou par l'action prolongée d'une température élevée, à laquelle cependant il ne puisse pas encore entrer en fusion, ainsi que cela a lieu pour le verre. Mais il ne paraît pas probable que l'acide silicique se soit formé ainsi. Si le granit, à l'état solide tel qu'on le rencontre aujourd'hui, provenait de l'épaississement du granit fondu et lentement refroidi, cet épaississement, pour des masses de roches aussi prodigieuses, n'aurait pas pu s'opérer d'une manière assez complétement égale pour ne pas avoir été un peu plus rapide en quelques places. Mais jamais, même dans les endroits où il aurait pu s'opérer un refroidissement plus prompt, on n'a trouvé dans le granit un acide silicique d'une densité de 2,2.

Quant à ce qui concerne les modifications que présente l'acide silicique lorsqu'on l'expose pendant longtemps à une haute température qui ne soit pas encore suffisante pour le fondre, mais qui soit très-rapprochée de celle à laquelle il entre en fusion, des expériences, faites dans un four à porcelaine chauffé à 2000°, ont démontré qu'une forte chaleur, agissant sur une matière identique pendant un temps égal, produit des résultats différents, suivant que cette matière est formée d'un seul cristal entièrement intact, d'une poudre ou bien d'unag régat de petits cristaux, comme cela se présente dans la pierre à feu : en outre par l'action d'une température élevée, insuffisante cependant pour opérer la fusion du quartz, l'acide silicique cristallin peut passer à la modification amorphe, sans cependant présenter même un commencement de fusion. (M. H. Rose.)

Le quartz hyalin se trouve dans presque tous les terrains à l'état de géodes ; il en existe même dans les terrains calcaires, et celui que l'on trouve dans le marbre de Carrare est remarquable par la netteté de ses formes. Mais le quartz hyalin est surtout abondant dans les filons qui traversent les terrains anciens. Les montagnes de la Suisse, de la Tarantaise, les Alpes dauphinoises et les montagnes de Madagascar sont renommées par la beauté des cristaux de quartz que l'on en retire. Le quartz hyalin existe en très-grande abondance dans les roches cristallines telles que le granit, les porphyres, etc.

Quartz coloré.

Le quartz se rencontre dans la nature avec des colorations variables.

Coloré en jaune clair par le peroxyde de fer, il prend le nom de *fausse topaze.*

L'oxyde de manganèse colore souvent le quartz en violet, et forme l'*améthyste.*

La *topaze enfumée* est une variété de silice dont on attribue la coloration à des traces de matières organiques.

On donne le nom d'*aventurine naturelle* à des cristaux de silice qui sont pénétrés de mica jaune à reflets dorés. L'aventurine naturelle est fort rare; l'aventurine du commerce est un verre qui contient dans sa masse de petits cristaux octaédriques de cuivre métallique. (Voy. *Verre.*)

Les cristaux de quartz sont souvent pénétrés de cristaux d'une autre nature; on y trouve quelquefois des aiguilles de titane, de l'asbeste, de l'oxyde de fer hydraté, etc.

Agates.

Le caractère essentiel du *quartz agate* est la forme concrétionnée; cette forme est ordinairement marquée par des couches de couleurs généralement variées ou par la disposition de la masse en rognons ou nodules.

La silice qui a fourni l'agate semble s'être moulée par couches concentriques sur les parois d'une cavité ovoïde. Lorsque ces couches forment des bandes distinctes les unes des autres, ce qui est le cas le plus fréquent, les agates sont dites *rubanées.*

Quand les bandes sont peu nombreuses, de couleurs tranchées et nettes, les agates prennent le nom d'*onyx.* Les onyx servent à faire des camées à deux couches distinctes; les figures sont ordinairement blanches, et se détachent sur un fond noir ou brun.

Les agates dont les couleurs sont mélangées d'une manière irrégulière, sont appelées *mousseuses* ou *jaspées.*

Les agates prennent des noms différents, suivant leur coloration.

Les agates bleuâtres, ou d'un gris de perle très-translucide, sont nommées *calcédoines.*

Les *cornalines* sont d'un rouge de sang et comme ondulées.

Les *sardoines* sont d'un rouge brun foncé, ou d'un rouge orangé.

La *saphirine* est colorée en bleu de ciel.

L'*héliotrope* est vert foncé avec des taches rouges.

La *chrysoprase* est colorée en vert-pomme.

Les agates contiennent ordinairement une très-faible quantité d'eau, qui dépasse rarement 1 ou 2 pour 100, et des traces d'oxydes métalliques.

Voici deux analyses de quartz agate :

	Agate calcédoine de Hongrie.	Agate rubanée de Kunersdorf en Saxe.
Silice	98,85	98,97
Carbonate de chaux	0,62	0,31
Protoxyde de fer	0,53	0,72
	100,00	100,00

(M. Redtenbacher.)

Les caractères extérieurs de l'agate apprennent que ce corps est d'une formation postérieure aux terrains dans lesquels on le rencontre ; il y forme des filons, des nodules plus ou moins considérables, et remplace des corps organiques ou même des cristaux d'une autre substance. Le quartz agate rubané se trouve principalement dans le terrain de grès rouge ; il y forme ordinairement des nodules dont le centre presque toujours creux contient des cristaux de quartz hyalin et qui présentent une espèce de canal par lequel la matière siliceuse paraît être arrivée. (Dufrénoy.)

La coloration des agates disparaît presque toujours par l'action de la chaleur. Le quartz agate sert à confectionner des objets d'ornement, ainsi que des mortiers dans lesquels on réduit les corps très-durs en poudres impalpables.

Silex pyromaque, (pierre à feu).

La variété de silice dite *pyromaque* est plus connue sous le nom de *pierre à feu ;* elle contient :

Silice	97
Alumine	1
Eau	2
	100

Le silex pyromaque présente une cassure conchoïde ; il est presque toujours recouvert d'une couche blanche composée de silice désagrégée et quelquefois de carbonate de chaux. La silice désagrégée qui recouvre le silex paraît être sous la modification soluble dans la potasse très-concentrée : dans ce cas le quartz a éprouvé une modification isomérique très-remarquable : il existe même du silex qui est devenu entièrement opaque. Le silex se trouve en masses tuberculeuses irrégulières, quelquefois ramifiées ; il est moins transparent que l'agate. Sa teinte est légèrement brune, et disparaît presque complétement par l'action du feu ; il devient alors très-friable, surtout quand on le jette dans l'eau froide pendant qu'il est encore rouge. Le silex ainsi *étonné* et pulvérisé entre dans la composition de la pâte de plusieurs espèces de poterie.

Les rognons de quartz silex sont disséminés dans les terrains calcaires, principalement dans ceux du Jura ou dans la craie. On a trouvé dans le

silex pyromaque des enveloppes solides d'infusoires qui étaient formées d'acide silicique d'une densité de 2,2. (M. EHRENBERG.)

Le silex pyromaque est une variété de quartz qui paraît s'éloigner complétement des autres. (FREMY.) La silice qui est sous cette forme est plus facile à dissoudre dans la potasse que celle qui constitue les autres variétés de quartz. Ainsi, en plaçant dans un tube de verre des poids égaux de quartz hyalin, d'agate et de silex pyromaque, sur lesquels on fait réagir une dissolution de potasse, et en évaporant cette dissolution à la lampe à alcool, le silex pyromaque se trouve toujours dissous avant que l'agate et le quartz hyalin soient attaqués; cette expérience doit être faite sur très-peu de substance ; la dissolution du silex pyromaque n'a lieu que lorsque la potasse est très-concentrée, mais elle s'observe toujours avant les autres. Cette observation tend à prouver que le silex pyromaque s'éloigne par ses propriétés du quartz hyalin ; l'action de la chaleur sur cette variété de silice vient confirmer cette opinion. Des influences lentes que nous ne connaissons pas, font éprouver au silex pyromaque la modification qui se produit instantanément par l'action de la chaleur; on voit souvent des galets de pierre à feu recouverts par de la silice désagrégée, plus soluble dans la potasse que celle qui est encore transparente. Cette modification se fait, en général, de la circonférence au centre ; mais dans quelques cas assez rares elle s'opère du centre à la circonférence, et même on trouve des cailloux de silex pyromaque qui sont devenus entièrement opaques, et qui ont éprouvé une transformation complète. Cette modification du silex pyromaque est fort remarquable et peut être comparée, jusqu'à un certain point, à celle qu'éprouve l'acide arsénieux transparent qui, en devenant opaque, acquiert des propriétés nouvelles: elle présente de l'intérêt au point de vue de la théorie des mortiers.

Si, en effet, on introduit dans un mortier, du quartz qui se trouve sous la modification qui constitue le silex pyromaque, ce corps pourra, à la longue, éprouver le changement isomérique que l'on observe à la surface de certains rognons de silex, se combiner alors à la chaux qui déterminera le durcissement du mortier. Ainsi le quartz, qui est considéré en général comme un corps inerte dans la confection des mortiers, pourrait, dans quelques cas, jouer un rôle chimique important. (MM. CHATONEY et RIVOT.)

Le silex pyromaque constitue donc une variété de quartz, désignée par M. H. Rose sous le nom d'acide silicique cristallin compacte et qui se trouve placée, par ses propriétés chimiques, entre le quartz hyalin, qui est insoluble dans la potasse, et la silice anhydre des chimistes, qui se dissout très-facilement dans les dissolutions alcalines.

Quartz terreux.

Les roches employées, sous le nom de *tripoli*, pour polir différents

objets, sont presque exclusivement formées de silice terreuse en grains très-fins adhérents entre eux; ces roches ont en général une texture schisteuse. Des observations microscopiques ont prouvé que le tripoli de Bilding, en Bohême, est formé de débris d'infusoires appartenant à des espèces qui existent encore actuellement dans les eaux douces. Il en est de même de deux immenses dépôts de silice terreuse découverts dans le Hanovre. Certaines espèces d'infusoires paraissent donc s'assimiler de la silice, tandis que d'autres s'approprient de la chaux; on sait en effet que la formation de la craie paraît devoir être attribuée à des infusoires.

(M. Ehrenberg.)

Silex meulière.

Cette variété de silice se trouve dans les couches argileuses ou dans les couches calcaires des terrains tertiaires, par exemple dans la formation calcaire du bassin de Paris; elle est ondulée à sa surface, et comme mamelonnée.

Le *silex meulière* est criblé de cavités; il sert à la confection des meules de moulin: le rapport des parties pleines et des parties vides de la pierre, que l'on nomme les *pleins* et les *vides*, détermine la qualité de la pierre meulière. Les pierres destinées à moudre les grains doivent donc présenter un grand nombre de cavités très-petites, mais ne doivent pas contenir de coquilles; aussi cette meulière est-elle connue particulièrement sous le nom de *meulière sans coquilles*, et sert à faire des meules très-estimées qui s'exportent dans toute l'Europe. On tire cette variété de silex de La Ferté-sous-Jouarre et de Montmirail. En 1852, la première de ces localités a exporté des meules pour une somme qui s'élève à plus de 1,500,000 francs.

La meulière à grandes cavités contient en abondance des fossiles et a été désignée par Brongniart sous le nom de *meulière coquillière;* elle est employée dans les constructions et constitue une pierre d'excellente qualité, qui adhère très-bien au mortier.

Jaspe.

Le jaspe est une variété de silice qui est complétement opaque, même en plaques minces; il contient souvent de l'oxyde de fer; il est ordinairement coloré en rouge, en brun ou en vert: c'est à cette variété qu'il faut rapporter la pierre de touche qui sert pour l'essai des alliages d'or et de cuivre; la pierre de touche est ordinairement colorée en noir par une quantité assez considérable de charbon interposé. Le jaspe, et notamment le jaspe noir ou *quartz lydien*, se trouve habituellement dans les terrains de transition; il y forme des couches nombreuses intercalées dans le schiste argileux et qui possèdent souvent la structure schisteuse; cette disposition lui a fait donner le nom de *kieselschiffer* (silex schisteux). La pierre de touche est donc le silex des terrains de transition.

Grès.

Le *grès* est composé de sable quartzeux agglutiné par un ciment calcaire ou siliceux.

Le grès est généralement incolore, cependant on trouve quelquefois du grès coloré en rouge par le peroxyde de fer.

Suivant la finesse du grain le grès présente une cassure esquilleuse.

Sa dureté est la même que celle du quartz, mais sa ténacité varie beaucoup; ce caractère dépend de la nature et de l'abondance du ciment qui rassemble les grains de quartz.

Les principales variétés de grès sont: le grès houiller, le grès rouge, le grès blanc, le quaderstein et la molasse.

Le *grès houiller* est le plus ancien de tous; il est utilisé pour les constructions et le pavage des rues.

Le *grès rouge* se rencontre au-dessus du grès houiller; il est beaucoup plus dur et plus solide, aussi il est employé de préférence au précédent.

Le *quaderstein* (pierre de taille) appartient encore aux terrains secondaires, quoique de formation plus récente que le grès rouge; il sert beaucoup pour la bâtisse dans diverses parties de l'Allemagne.

La *molasse* est un grès appartenant aux terrains tertiaires. Ce grès est mou au sortir de la carrière, il se laisse tailler très-facilement; au bout de quelque temps il acquiert une certaine dureté au contact de l'air; il est très-employé en Suisse comme pierre à bâtir.

Le *grès blanc* est beaucoup plus moderne : celui de Fontainebleau, par exemple ; cette variété de grès est trop difficile à tailler pour servir aux constructions; aussi elle n'est employée que pour le pavage des rues.

Les grès sont encore utilisés comme pierres à filtrer, tels sont les grès de Fontainebleau et de Guipuscoa ; ou pour la fabrication des meules destinées à polir les instruments d'acier, les pierres fines, etc.; le grès rouge et le grès houiller sont les plus propres à cet usage.

On désigne sous le nom de *fulgurites* des tubes résultant du passage de la foudre sur du sable : les grains de quartz fondus et agglutinés forment des tubes qui sont quelquefois très-grands. On a trouvé un fulgurite qui avait 10 mètres de longueur. (M. FICTER.)

DOSAGE.

L'acide silicique est toujours dosé à l'état libre. Lorsque la silice est dissoute dans un acide, il faut évaporer la dissolution préalablement acidifiée, et dessécher parfaitement le résidu, afin de convertir la silice hydratée en acide silicique insoluble qu'on traite ensuite par l'acide chlorhydrique bouillant; puis, par des lavages à l'eau, on le débarrasse de toutes les matières solubles : l'acide silicique est desséché de nouveau et pesé. Il est nécessaire de s'assurer de la pureté de l'acide silicique ainsi obtenu, en

le traitant dans une capsule de platine par une dissolution aqueuse d'acide fluorhydrique. Par l'évaporation, l'acide silicique se transforme en fluorure de silicium qui se volatilise. S'il reste un résidu, on le traite une seconde fois par l'acide fluorhydrique en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, on évapore à siccité et on calcine. Le résidu n'est plus composé alors que des sulfates des bases qui accompagnaient la silice. (BERZELIUS.)

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

HYDROGÈNE SILICIÉ.

L'hydrogène silicié est un gaz qui a été découvert en 1858 par MM. Wœhler et Buff et M. Martins.

Chaque bulle de ce gaz s'enflamme spontanément au contact de l'air avec explosion et produit une flamme blanche. L'acide silicique qui résulte de cette combustion forme, comme l'hydrogène phosphoré, de beaux anneaux qui finissent par se dissiper dans l'air en produisant des flocons qui sont quelquefois colorés en brun par du silicium non brûlé. Quand le gaz se répand directement dans l'air à sa sortie d'un tube, il produit une grande flamme blanche très-éclatante. Si l'on ouvre, au contact de l'air, un cylindre étroit rempli de ce gaz, la flamme s'abaisse peu à peu et les parois intérieures du cylindre se recouvrent de silicium brun amorphe. Lorsque l'on fait arriver le gaz dans une cloche remplie d'air et placée sur la cuve à eau, le nuage d'acide silicique formé se dépose à la surface de l'eau, sous la forme d'une poudre blanche. L'hydrogène silicié est complétement décomposé à une chaleur rouge. Dès qu'on le fait passer à travers un tube de verre porté au rouge sombre, toute la paroi intérieure de ce tube se recouvre d'un enduit miroitant, opaque et brun foncé de silicium amorphe. Le gaz se comporte de la même manière lorsque sa flamme est reçue contre une plaque de porcelaine. L'hydrogène silicié détone violemment quand il réagit sur le chlore gazeux. Il peut être mélangé, sans subir aucune altération, avec le protoxyde et le bioxyde d'azote. Les dissolutions de soude caustique et d'ammoniaque sont sans action sur lui.

L'hydrogène silicié possède la propriété de précipiter plusieurs dissolutions métalliques, telles que celles de sulfate de cuivre, d'azotate d'argent et de chlorure de palladium. La composition de ce gaz n'a pas encore pu être déterminée, parce qu'il est toujours mélangé d'une quantité notable d'hydrogène libre.

PRÉPARATION.

L'hydrogène silicié a d'abord été obtenu par MM. Wœhler et Bunsen en plongeant dans une dissolution de sel marin, au pôle positif d'une pile de douze éléments de Bunsen, un barreau d'aluminium, riche en silicium. L'aluminium se dissout à la surface, et un gaz spontanément inflammable se dégage.

M. Martins l'a produit en décomposant le siliciure de magnésium par un acide. Voici comment se prépare le mélange qui doit donner naissance à l'hydrogène silicié : on prend 40 grammes de chlorure de magnésium fondu, 35 grammes de fluosilicate de soude bien desséché, et 10 grammes de chlorure de sodium fondu; on les pulvérise finement dans un mortier chaud, on mélange intimement le tout, on l'introduit ensuite dans un vase de verre chauffé et que l'on ferme ensuite; on ajoute rapidement 20 grammes de sodium découpé en fragments aussi petits que possible qu'on agite avec la poudre pour l'y mélanger; on a tenu prêt un creuset de Hesse chauffé au rouge, dans lequel on verse le mélange en une seule fois. Après avoir recouvert le creuset, on donne un petit coup de feu : bientôt la réaction s'annonce par des craquements réitérés. Aussitôt que le bruit a cessé et qu'on n'aperçoit plus de flammes de sodium au-dessus du couvercle, on retire le creuset du feu, on le laisse refroidir et on le casse. Le creuset renferme une masse gris noirâtre, fondue, remplie de lamelles et de globules doués d'un éclat métallique. Cette masse sert directement à la préparation de l'hydrogène silicié.

Pour dégager ce gaz, on verse la masse, réduite en poudre grossière, dans un petit flacon à deux tubulures, dont l'une des tubulures est munie d'un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond du vase, et l'autre d'un tube abducteur large et court. On remplit entièrement d'eau l'appareil qu'on plonge ensuite dans la cuve à eau, au-dessus du niveau de l'eau, de telle sorte que le tube abducteur soit également plein d'eau, et qu'il ne reste pas une bulle d'air dans tout l'appareil. Après avoir disposé, au-dessus de l'orifice du tube abducteur, une éprouvette remplie d'eau, on verse peu à peu, par le tube à entonnoir, de l'acide chlorhydrique concentré, en ayant soin qu'aucune bulle d'air ne pénètre dans le flacon. Le gaz se dégage avec une grande violence et produit une forte mousse qui est inévitablement entraînée jusque dans l'éprouvette, mais qui se dépose au bout de peu de temps, ce qui permet de remplir une autre éprouvette de gaz pur. L'opération entière doit être effectuée avec de l'eau bouillante, car si l'on emploie de l'eau renfermant de l'air, le gaz devient nébuleux et perd bientôt la propriété de s'enflammer spontanément. Il n'est pas difficile de transvaser sur le mercure et de dessécher ce gaz recueilli sur l'eau. On l'introduit dans une cloche à robinet que l'on relie à un tube à chlorure de calcium aussi court que possible. Au premier moment le gaz prend feu dans les tubes qui con-

tiennent encore de l'air, cela ne présente aucun danger, puis il s'enflamme à l'orifice du tube à chlorure qu'on introduit alors sous une éprouvette placée sur le mercure.

Le siliciure de manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, laisse dégager de l'hydrogène qui, quoique non inflammable, renferme de l'hydrogène silicié. (M. WŒHLER.)

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE CHLORE.

CHLORURE DE SILICIUM. $SiCl^3$.

Si.....	266,74	.....	16,71
Cl^3.....	1329,60	.....	83,29
	1596,34		100,00

Le chlorure de silicium est liquide; il bout vers 50° (SERULLAS); sa densité est 1,52; la densité de sa vapeur est 5,939 (M. DUMAS); l'eau le décompose et le transforme en acide silicique et en acide chlorhydrique :

$$SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HCl.$$

Le chlorure de silicium absorbe le gaz ammoniac à la température ordinaire et forme avec lui un composé blanc, solide et volatil.

Quand on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif de l'hydrogène sulfuré saturé de vapeurs de chlorure de silicium, on recueille un liquide fumant, d'une odeur piquante et fétide, qui tient du soufre en suspension, lequel se dépose en cristaux au bout de quelque temps. En soumettant ce liquide à une distillation ménagée, on obtient un produit incolore, limpide, bouillant au-dessus de 100° et d'une densité égale à 1,45 environ. Il se décompose au contact de l'eau en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré, de la silice et du soufre en petite quantité. Quand on le traite par de l'acide azotique moyennement concentré, le soufre se dépose complétement et il ne se dégage pas d'acide sulfhydrique.

Pour analyser ce composé on en prend un certain poids qu'on décompose par l'eau et qu'on précipite par l'azotate d'argent; le chlorure d'argent ainsi obtenu fait connaître le poids du chlore. Le soufre est dosé à l'état de sulfate en faisant passer une certaine quantité de liquide en vapeurs sur de la chaux potassée, mêlée de chlorate de potasse et chauffée au rouge, il ne se dégage pas d'acide sulfureux; on reprend la masse par l'eau, et l'on précipite par le chlorure de baryum. Quant au silicium, il est dosé à l'état de silice, en traitant un poid connu du liquide par l'acide azotique fumant.

Cette analyse conduit à la formule $SiSCl^2$. Il paraît se former en outre un autre *chlorosulfure de silicium* ayant pour formule SiS^2Cl; mais ce corps n'a pu être isolé.

Le résidu de la distillation du produit brut est un mélange de soufre et de sulfure de silicium, qu'on sépare en le chauffant au rouge dans un courant d'azote qui entraîne les vapeurs de soufre. (M. I. PIERRE.)

ANALYSE.

La composition du chlorure de silicium se détermine facilement en décomposant par l'eau un poids connu de ce liquide; le chlore est dosé à l'état de chlorure d'argent. En évaporant à siccité, on obtient un résidu de silice dont le poids fait connaître celui du silicium.

PRÉPARATION.

On obtient le chlorure de silicium en soumettant un mélange de silice et de charbon très-divisé à l'action du chlore sec.

Il faut employer de la silice obtenue par précipitation, qui est lavée et séchée, puis mêlée intimement avec les trois quarts de son poids de noir de fumée et une quantité d'huile suffisante pour en former une pâte ductile.

Cette pâte est réduite en boulettes de la grosseur d'une noisette que l'on saupoudre de poussière de charbon, qui les empêche d'adhérer les unes aux autres. Ces boulettes sont calcinées au rouge sombre dans un creuset couvert, jusqu'à cessation de vapeurs inflammables. Une fois re-

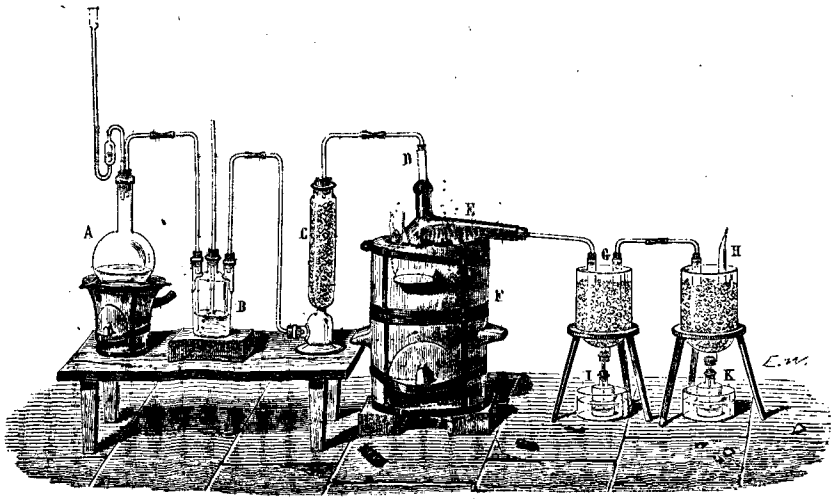


Fig. 476.

froidies, on les introduit dans une cornue de grès tubulée E, vernissée intérieurement (*fig.* 476). On fait arriver le chlore sec de l'appareil ABC

par une tubulure D qui descend jusqu'au fond de la cornue, et qui est assez longue pour que le tube de verre qui amène le chlore ne soit pas fondu par la chaleur du fourneau F. On dessèche préalablement les différentes parties de l'appareil. Le premier récipient G se trouve dans un bain d'eau refroidie par quelques morceaux de glace. Le second H, destiné à condenser les traces de chlorure qui n'ont pas été liquéfiées dans le premier, plonge dans un mélange de sel et de glace. Le chlorure de silicium liquéfié s'écoule dans les flacons I et K également refroidis.

Une cornue de trois quarts de litre, remplie de boulettes, donne 100 à 150 grammes de chlorure de silicium.

CHLORHYDRATE DE CHLORURE DE SILICIUM. $Si^2Cl^3,2HCl = Si^2Cl^5H^2$.

Si^2	533,48	.....	19,22
Cl^5	2216,00	.....	79,88
H^2	25,00	.....	0,90
	2774,48		100,00

Le chlorhydrate de chlorure de silicium, découvert par MM. Wœhler et Buff en 1858, est un liquide incolore, très-mobile, fumant à l'air, et recouvrant d'une poussière blanche tous les objets environnants. Il bout à 42°, sa densité est de 1,65. Ce composé n'est pas conducteur de l'électricité. Sa vapeur est aussi inflammable que la vapeur d'éther et brûle avec une flamme verdâtre peu éclairante en répandant des fumées de silice et d'acide chlorhydrique. Si l'on fait arriver quelques gouttes de ce chlorure sur du mercure, au contact de l'oxygène, dans un tube à combustion et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, le mélange gazeux ainsi obtenu s'enflamme facilement sous l'influence de l'étincelle électrique et produit une violente explosion en dégageant une lumière blanche, tandis que la paroi inférieure du tube se recouvre d'acide silicique blanc. Le résidu gazeux est fumant et renferme du chlorure de silicium et de l'acide chlorhydrique. La combustion est produite, dans ce cas, par la transformation de la moitié du silicium en acide silicique.

Si l'on fait passer le chlorhydrate de chlorure de silicium en vapeur dans un long tube chauffé au rouge, il est très-facilement décomposé en silicium amorphe qui revêt tout l'intérieur du tube d'une couche brune et miroitante, en chlorure de silicium et en gaz acide chlorhydrique. Cette décomposition explique pourquoi l'on ne doit pas porter le tube au rouge dans la préparation de ce composé.

Si l'on fait passer des vapeurs de ce chlorhydrate sur de l'aluminium en fusion, il est très-facilement décomposé; l'hydrogène est mis en liberté; il se produit du chlorure d'aluminium qui se sublime et le métal est recouvert d'une couche de silicium noir et cristallin, très-facile à

détacher. Le tube se revêt en outre de silicium amorphe brun foncé, provenant de la décomposition spontanée d'une partie du chlorure sous l'influence de la chaleur.

Au contact de l'eau, le chlorhydrate de chlorure de silicium se décompose instantanément, avec une forte élévation de température, en acide chlorhydrique et en oxyde blanc de silicium, très-différent par son aspect de l'acide silicique. Si l'on remplit de chlorhydrate de chlorure de silicium une petite capsule, qu'on la place sur l'eau et qu'on recouvre le tout d'une cloche, le liquide disparaît au bout d'un temps très-court et l'eau se recouvre d'une couche épaisse d'oxyde de silicium.

L'alcool et l'éther absorbent en grande quantité la vapeur du chlorhydrate de chlorure de silicium sans qu'il s'en sépare de l'oxyde. Ces dissolutions répandent dans l'air d'épaisses fumées, et, abandonnées à l'évaporation spontanée en présence de l'acide sulfurique et de la chaux, laissent pour résidu de l'oxyde en partie blanc et terreux et en partie transparent; mais ce dernier produit paraît toujours renfermer une combinaison d'éther.

PRÉPARATION.

Le chlorhydrate de chlorure de silicium se produit lorsqu'on chauffe, au rouge naissant, du silicium cristallisé dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux. On répand le silicium dans un grand tube de verre. A l'une des extrémités du tube, on adapte un appareil à dégagement de gaz acide chlorhydrique bien desséché. A l'autre extrémité, on place un tube en U à longues branches qu'on refroidit à l'aide d'un mélange réfrigérant et qui est muni d'un tube abducteur dont l'orifice est évasé en forme d'entonnoir. Ce dernier tube plonge dans un grand vase plein d'eau dont on abaisse la température à 0°.

Dès que l'appareil est rempli d'acide chlorhydrique on entoure le tube de charbons allumés; il est important de ne pas atteindre la température rouge, autrement, il se formerait beaucoup de chlorure de silicium ordinaire.

Quand l'opération est terminée, on trouve le chlorure dans le tube en U. Le liquide est ordinairement trouble, et paraît toujours formé de plusieurs composés. On le distille alors en fractionnant les produits. Pour effectuer cette distillation, le liquide est introduit dans une petite cornue dont le col est étiré et recourbé de manière à rendre la rectification plus facile; la cornue est placée dans un bain-marie où plonge un thermomètre. L'ébullition commence entre 28° et 30°, mais le thermomètre s'élève jusqu'à 43°, terme auquel il reste stationnaire. C'est à cette température que distille le chlorhydrate de chlorure de silicium pur.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE BROME.

BROMURE DE SILICIUM. $SiBr^3$.

Si.....	266,74	.....	8,16
Br^3.....	3000,00	.....	91,84
	3266,74		100,00

Le bromure de silicium découvert par Serullas est liquide, incolore, plus pesant que l'acide sulfurique; il répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Un froid de — 12° à — 15° le solidifie. Il entre en ébullition vers 150°. Il est doué d'une odeur éthérée qu'il doit à des traces de bromure de carbone.

L'eau le décompose en acide bromhydrique et en acide silicique :

$$SiBr^3 + 3HO = 3HBr + SiO^3.$$

Il est décomposé par le potassium avec explosion et à une température peu élevée.

On prépare le bromure de silicium comme le chlorure, c'est-à-dire en faisant passer de la vapeur de brôme sur un mélange de silice et de charbon. Le brôme agissant plus lentement que le chlore, il convient de placer le mélange dans un tube de porcelaine très-long. On purifie le bromure de silicium en l'agitant et le distillant avec du mercure.

BROMHYDRATE DE BROMURE DE SILICIUM. $Si^2Br^3,2HBr = Si^2Br^5H^2$.

Le bromhydrate de bromure de silicium, découvert par MM. Wœhler et Buff, est un liquide incolore qui répand d'épaisses fumées dans l'air. Sa densité approximative est de 2,5. Placé dans l'eau, il se recouvre d'une couche d'oxyde de silicium qui protége le reste de la décomposition pendant un temps assez long.

Le bromhydrate de bromure de silicium s'obtient en traitant le silicium par l'acide bromhydrique de la même manière que dans la préparation du chlorhydrate de chlorure de silicium.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'IODE.

IODURE DE SILICIUM.

L'iodure de silicium SiI^3 n'est pas connu.

IODHYDRATE D'IODURE DE SILICIUM. $Si^2I^3,2HI = Si^2I^5H^2$.

L'iodhydrate d'iodure de silicium constitue une masse rouge foncé, cassante, fumant fortement à l'air, qui devient d'abord rouge cinabre et enfin blanc de neige. Il est très-fusible et cristallise par le refroidissement. Chauffé plus fortement, il entre en ébullition et distille. L'eau, qui le colore instantanément en rouge cinabre, ne le décompose que lentement. Le sulfure de carbone en dissout de grandes quantités en se colorant en rouge de sang. Cette dissolution, concentrée par distillation, abandonne par le refroidissement des cristaux rouge foncé.

L'iodhydrate d'iodure de silicium se prépare comme le chlorhydrate de chlorure ; seulement le récipient est inutile, parce que ce composé est solide, peu volatil ; il se condense déjà à l'extrémité du tube, qui doit être maintenu assez long. (MM. Wœhler et Buff.)

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE FLUOR.

FLUORURE DE SILICIUM. $SiFl^3$.

Si	266,74		27,24
Fl^3	712,50		72,76
	979,24		100,00

HISTORIQUE.

Ce gaz, entrevu par Schèele et Bergmann, réellement découvert par Priestley, n'est bien connu que depuis les travaux de Gay-Lussac et de Thenard.

PROPRIÉTÉS.

Le fluorure de silicium est gazeux, incolore, d'une odeur suffocante, d'une densité égale à 3,6. Il fume à l'air, mais moins que le fluorure de bore. Il éteint les corps en combustion, et n'attaque pas le verre. Soumis

à l'influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, le fluorure de silicium se liquéfie; on est même parvenu à le solidifier en se servant du protoxyde d'azote liquide comme corps réfrigérant.

Le potassium le décompose au rouge, et produit du fluorure de potassium, ou du fluorure double de potassium et de silicium, si le gaz est en excès, et du silicium dont une partie reste combinée avec le potassium. Le fer ne l'altère pas, même au rouge blanc. Le fluorure de silicium se combine avec l'ammoniaque, et forme un composé blanc qui présente tous les caractères des sels ammoniacaux.

L'action du fluorure de silicium sur l'eau constitue le point le plus important de son histoire. Lorsqu'on le met en contact avec ce liquide, il est absorbé sur-le-champ en proportion considérable : il se forme un précipité de silice gélatineuse, et il se produit une quantité correspondante d'acide fluorhydrique qui, en s'unissant au fluorure de silicium non décomposé, forme de l'*acide hydrofluosilicique :*

$$3SiFl^3 + 3HO = SiO^3 + \underbrace{(SiFl^3)^2,(HFl)^3}_{\text{Acide hydrofluosilicique.}}$$

Cette réaction permet de préparer la silice hydratée très-pure et de reconnaître la silice libre ou combinée avec les bases.

Pour s'assurer de la présence de la silice dans une matière quelconque, on la mêle avec du spath fluor pur et de l'acide sulfurique concentré; on chauffe le mélange dans un creuset de platine surmonté d'un couvercle portant un tube de platine qu'on fait plonger dans l'eau. Si la substance qu'on examine contient de la silice ou un silicate, on voit bientôt se former dans l'eau un dépôt de silice gélatineuse.

Le fluorure de silicium est absorbé en grande quantité par l'alcool, l'esprit de bois, etc. L'huile de pétrole en dissout une petite quantité.

L'acide borique fondu et réduit en poudre est sans action sur le fluorure de silicium, mais l'acide cristallisé absorbe ce gaz, il se forme ainsi une combinaison qui correspond à la formule $BOO^3,3HO + SiFl^3$, et qui se décompose lentement au contact de l'eau; il se dépose de la silice, et il reste en dissolution un composé qui paraît être une combinaison de fluorure de bore et de fluorure de silicium : $SiFl^3 + 3BFl^3$.

Le fluorure de silicium est absorbé par l'acide azotique et paraît former dans ce cas une combinaison non décomposable par l'eau, car il ne se dépose point de silice quand on ajoute de l'eau à la liqueur. (M. Kuhlmann.)

L'alcool ne contenant que 5 p. 100 d'eau absorbe rapidement le fluorure de silicium; le produit de cette absorption n'est pas une simple dissolution, mais un mélange d'éther et d'acide hydrofluosilicique. (M. Knop.)

PRÉPARATION.

On obtient le fluorure de silicium en chauffant dans un ballon de verre A (*fig.* 477) un mélange intime de 1 partie de sable et de 1 partie de spath fluor avec 6 parties d'acide sulfurique concentré :

$$SiO^3 + 3CaFl + 3(SO^3,HO) = 3(CaO,SO^3) + 3HO + SiFl^3.$$

Le gaz se dégage bientôt en abondance, et lorsque l'air des vaisseaux

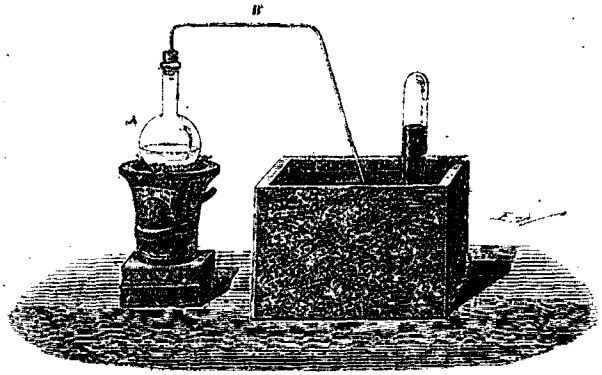


Fig. 477.

a été expulsé, on reçoit, à l'aide du tube abducteur B, le fluorure de silicium dans une éprouvette C remplie de mercure.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE. $2SiFl^3,3HFl$.

Si^2	533,48	.....	19,44
Fl^9	2137,50	.....	79,96
H^3	37,50	.....	1,60
	2708,48	.....	100,00

L'acide hydrofluosilicique possède une saveur franchement acide; il est incristallisable. Lorsqu'on veut le concentrer, il arrive un moment où il se décompose en produisant un dégagement d'acide fluorhydrique et un dépôt de silice.

Quand on fait agir cet acide sur une base, 1 équivalent du métal de cette base remplace l'équivalent d'hydrogène de l'acide. Ainsi les hydrofluosilicates ont pour formule générale : $(SiFl^3)^2,(MFl)^3$. On considère ordinairement ces composés comme des fluorures doubles ré-

sultant de l'union du fluorure de silicium et des différents fluorures métalliques.

Le caractère le plus saillant de l'acide hydrofluosilicique est de former dans les sels de potasse un précipité gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse qui est à peine soluble dans l'eau; on l'emploie souvent pour caractériser les sels de potasse, ou pour décomposer un sel de potasse dont on se propose d'isoler l'acide; en effet, l'acide hydrofluosilicique forme avec la base alcaline un composé insoluble que l'on peut séparer par la filtration, tandis que l'acide du sel décomposé reste dans la liqueur à l'état de liberté.

L'acide hydrofluosilicique sert aussi à distinguer les sels de baryte des sels de strontiane; les sels de baryte produisent avec cet acide un sel à peine soluble dans l'eau, tandis que les sels de strontiane ne sont pas précipités.

L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans l'acide hydrofluosilicique quand ce dernier est en excès; si au contraire l'ammoniaque prédomine, il se fait un abondant précipité d'acide silicique. Le carbonate d'ammoniaque se comporte de la même manière. Les autres sels ammoniacaux ne produisent, dans aucun cas, des précipités avec l'acide hydrofluosilicique.

Quoique l'acide hydrofluosilicique étendu n'attaque pas très-sensiblement le verre des vases dans lesquels on le conserve, il dissout cependant une quantité assez considérable des alcalis que contient ce silicate polybasique. Lorsqu'il y est conservé pendant longtemps, il se produit un dépôt blanc d'hydrofluosilicate de soude ou de potasse; il contient même des oxydes de chaux et de fer, si le verre dans lequel il était conservé en renfermait. Cependant cet acide peut être employé comme réactif. Quand on évapore sur du verre une goutte d'acide hydrofluosilicique, il se forme sur le verre une tache que l'on ne peut pas enlever par des lavages avec l'eau.

L'acide hydrofluosilicique jouit de la propriété de dissoudre facilement la silice gélatineuse dont on peut déterminer ensuite la précipitation en saturant la liqueur par un excès d'ammoniaque qui ne se combine pas dans ce cas avec l'acide silicique.

PRÉPARATION.

L'acide hydrofluosilicique s'obtient en faisant passer un courant de fluorure de silicium qui se dégage du ballon A (*fig.* 478), dans une éprouvette E qui contient de l'eau distillée.

Pour éviter que la silice gélatineuse n'obstrue le tube à dégagement B, on met du mercure C au fond de l'éprouvette de manière à former une colonne de 2 ou 3 centimètres, dans laquelle plonge le tube, dont l'extrémité ne se trouve plus alors en contact direct avec l'eau D.

Quand l'opération a été prolongée pendant quelque temps, l'eau se

prend en masse et contient en suspension une grande quantité de silice que l'on sépare de la liqueur acide par la filtration et la pression dans un linge. La dissolution est soumise ensuite à l'évaporation. On doit

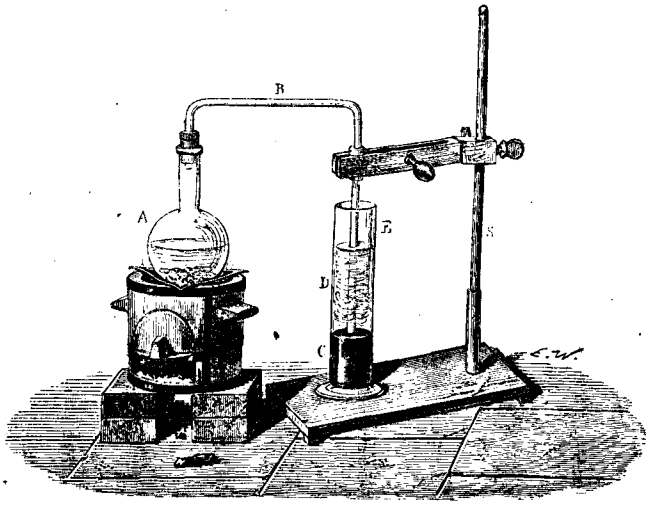


Fig. 478.

arrêter la concentration de l'acide hydrofluosilicique au moment où la liqueur répand des fumées blanches, pour éviter que cet acide ne se décompose en produisant de l'acide fluorhydrique qui attaquerait fortement le verre.

On obtient aussi de l'acide hydrofluosilicique quand on traite la silice par l'acide fluorhydrique; lorsque ce dernier acide est concentré, il se dégage du fluorure de silicium.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE SOUFRE.

SULFURE DE SILICIUM. SiS^3.

Si	266,74	.. ..	30,78
S^3	600,00	.....	69,22
	866,74		100,00

HISTORIQUE.

Berzelius obtint pour la première fois le sulfure de silicium en faisant agir de la vapeur de soufre sur le silicium. Ce composé se produit aussi

en petite quantité par l'action de l'acide sulfhydrique sur le chlorure de silicium. (M. I. PIERRE.)

PROPRIÉTÉS.

Le sulfure de silicium est un corps solide, blanc, infusible et très-peu volatil; mais il est facilement entraîné par un courant de vapeur de sulfure de carbone à l'aide d'une température très-élevée; il se sublime alors en aiguilles soyeuses.

L'acide azotique décompose vivement le sulfure de silicium; il se forme, dans ce cas, de l'acide sulfurique, de la silice qui reste en dissolution dans l'acide azotique et un abondant dépôt de soufre.

L'eau décompose le sulfure de silicium en dégageant de l'acide sulfhydrique et en formant de la silice qui se dissout complétement dans la liqueur :

$$SiS^3 + 3HO = 3HS + SiO^3.$$

Cette eau siliceuse présente quelquefois une grande stabilité; on peut la conserver pendant des mois entiers sans qu'elle laisse déposer de la silice, mais elle devient gélatineuse et abandonne la silice qu'elle tient en dissolution quand on la concentre, lorsqu'on la porte à l'ébullition ou qu'on introduit dans la liqueur des sels alcalins solubles.

Quand la dissolution siliceuse est complétement évaporée dans le vide, elle laisse un résidu vitreux et transparent de silice hydratée, qui est insoluble dans l'eau. Cet hydrate de silice contient 16,7 pour 100 d'eau; il correspond par conséquent à la formule SiO^3,HO et peut perdre à peu près la moitié de son eau, il en contient alors 9 p. 100; sa formule est représentée par $(SiO^3)^2,HO$, ce qui le fait se rapprocher de la composition de certaines opales.

Le sulfure de silicium présente la propriété bien curieuse de se décomposer à la température ordinaire par l'action de l'air humide et de former, dans ce cas, de l'acide sulfhydrique et de la silice anhydre qui est cristallisée et qui présente la même forme que le sulfure de silicium.

La silice que l'on obtient ainsi est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolutions de potasse; par conséquent, elle ne se trouve pas sous la modification qui constitue le quartz. On voit donc que le sulfure de silicium, dans son contact avec l'eau, peut produire des phénomènes qui intéressent à un haut degré la géologie.

En effet, en admettant dans le sein de la terre la présence de dépôts de sulfure de silicium qui sont décomposés par l'eau, il devient d'abord facile d'expliquer tous les phénomènes de *silicification*, c'est-à-dire les incrustations siliceuses qui s'observent sur les matières organiques ou inorganiques déposées dans certains terrains : on peut se rendre compte

également, par cette décomposition, de la formation des eaux siliceuses et de celle de certaines eaux sulfureuses qui renferment de la silice en dissolution. On a démontré en effet que les eaux des geysers d'Islande, qui sont très-riches en silice, contiennent une quantité notable d'acide sulfhydrique : $2^{cc},448$ par litre (M. Descloizeaux) ; elles présentent donc les deux éléments qui résultent de l'action de l'eau sur le sulfure de silicium.

On sait également que la silice se trouve toujours dans les eaux sulfureuses. La présence simultanée dans ces eaux de l'acide sulfhydrique et de la silice, c'est-à-dire des deux produits qui résultent de la décomposition du sulfure de silicium sous l'influence de l'eau, et, de plus, l'analogie chimique qui existe entre la silice provenant du sulfure de silicium et celle que l'on trouve près des geysers, qui sont également solubles dans la potasse, permettent de supposer que le sulfure de silicium n'est peut-être pas aussi rare qu'on le pensait jusqu'à présent; qu'il se produit probablement dans tous les cas où la silice se trouve soumise à la double action d'un composé binaire qui lui cède du soufre et s'empare de son oxygène, et que les eaux siliceuses peuvent être produites quelquefois par la décomposition du sulfure de silicium en présence de l'eau.

Le sulfure de silicium, chauffé dans un courant d'air humide, se décompose en donnant des cristaux soyeux de silice anhydre. On rencontre dans la nature certaines variétés de silice filamenteuse dont la formation est peut-être due à la même cause.

ANALYSE.

La composition du sulfure de silicium se détermine aisément en décomposant par l'eau un poids connu de ce corps. Il se dégage de l'acide sulfhydrique que l'on dose par les méthodes ordinaires, et il reste dans l'eau de la silice que l'on pèse après avoir évaporé la liqueur.

PRÉPARATION.

Le sulfure de silicium n'avait été produit jusqu'à présent qu'en petite quantité, et il avait été impossible de déterminer exactement sa composition et d'examiner ses propriétés.

On connaît maintenant une méthode qui a permis de préparer le sulfure de silicium en quantité considérable, et d'en faire une étude complète.

On obtient d'une manière générale le sulfure de silicium en soumettant à l'action du sulfure de carbone la silice libre ou combinée avec les bases. Cette décomposition est plus facile lorsque la silice est mélangée avec du charbon. La silice préparée par des procédés chimiques, et qui se trouve sous la modification soluble dans la potasse, est attaquée par le

sulfure de carbone avec plus de facilité que le quartz. Il en est de même de la silice à l'état de liberté; cependant certains silicates naturels, les *feld*spaths, par exemple, produisent facilement du sulfure de silicium lorsqu'on les chauffe au rouge et qu'on les soumet à l'action des vapeurs de sulfure de carbone.

Pour préparer le sulfure de silicium dans les laboratoires, on doit faire d'abord des boulettes avec de l'huile, du noir de fumée et de la silice préparée par les procédés chimiques; calciner préalablement ces boulettes dans un creuset, et les introduire ensuite dans un tube de porcelaine que l'on chauffe avec du coke. Lorsque ce tube est porté au rouge vif, on y fait passer lentement de la vapeur de sulfure de carbone qui produit alors de l'oxyde de carbone et du sulfure de silicium qui se condense en longues aiguilles blanches dans la partie froide du tube.

Le sulfure de silicium ainsi préparé doit être enfermé immédiatement dans un tube de verre qu'on ferme à la lampe aux deux extrémités, parce que l'air humide le décompose rapidement,

Dans cette opération, il faut éviter la présence de l'humidité, qui transformerait le sulfure de silicium en silice anhydre et cristallisée par *épigénie*. (FREMY.)

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE CARBONE.

Quand on se sert, pour la préparation du silicium, de potassium obtenu par le carbonate de potasse et le charbon, et purifié seulement par fusion, une partie du silicium mis en liberté se combine avec le charbon que contient le potassium. Le carbure de silicium est d'une couleur plus foncée que le silicium pur. Il est beaucoup plus combustible : quand on calcine au contact de l'air un mélange de silicium et de carbure de silicium, ce composé brûle seul en donnant son propre poids de silice. Le carbure de silicium est représenté par la formule SiC^4.

FIN DU PREMIER VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME PREMIER.

Pages.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES 1

Diverses propriétés des corps 2
Corps simples et corps composés 3
Définition du mot espèce 3
Divisibilité de la matière 4
Différents états des corps 5
Cohésion, affinité 5
Combinaison, mélange 6

NOMENCLATURE 6

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES 6
Métalloïdes 7
Métaux 7

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS 7
Composés oxygénés 7
Oxacides 7
Bases 8
Oxydes neutres ou indifférents 9
Sels 9
Composés binaires dont l'oxygène n'est pas un des éléments 11
Hydracides 11
Composés binaires neutres 11
Sulfacides, sulfobases, chloracides, etc 12
Alliages 12

NOMENCLATURE ALLEMANDE 14

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES 15

NOTATION CHIMIQUE 16

THÉORIE DES ÉQUIVALENTS 19
Loi de Wenzel 19
Loi de Richter 21
Observations de Bergmann 24
Loi de Berzelius 24

Pages.

Loi de Dalton ... 25
Expériences de Wollaston ... 25
Loi de Gay-Lussac ... 25
Loi de Dulong et Petit ... 26
Tableau des chaleurs spécifiques ... 29
Loi de l'isomorphisme ... 31

DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES ... 32

HYPOTHÈSE DE PROUT SUR LES ÉQUIVALENTS ... 61

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS ... 72

CRISTALLISATION DES CORPS ... 75

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE ... 75
Cristallisation par fusion ... 75
Cristallisation par évaporation ... 75
Cristallisation par dissolution (*voie humide*) ... 76
Cristallisation par dissolution (*voie sèche*) ... 77

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CRISTAUX ... 78
Formes simples et formes composées ... 78
Formes dominantes et formes secondaires ... 79
Troncatures. — Clivages ... 79
Centres. — Axes ... 80

SYSTÈMES CRISTALLINS ... 80
Premier système ou régulier ... 81
Combinaison des formes simples ... 85
Formes hémiédriques ... 87
Deuxième système ou tétragonal ... 89
Formes hémiédriques ... 91
Combinaisons des formes ... 92
Troisième système ou hexagonal ... 94
Formes hémiédriques ... 95
Quatrième système ou rhombique ... 97
Combinaison des formes ... 99
Cinquième système ou monoklinoédrique ... 101
Sixième système ou triklinoédrique ... 103
Dimorphisme. — Polymorphisme ... 104
Variation des formes secondaires ... 105
Détermination de la forme d'un cristal ... 106

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE GÉOLOGIE ... 110
Différentes espèces de roches ... 111
Roches granitoïdes ... 111
Roches porphyroïdes ... 112
Roches trachytiques ... 112
Roches amphiboliques ... 112
Roches pyroxéniques ... 113
Roches hypersthéniques, diallagiques, etc ... 113
Roches micacées ... 113
Roches talqueuses ... 113
Roches de quartz ... 113
Roches calcaires ... 113

Pages.

Laves ... 114
Roches arénacées ... 114
TERRAINS SÉDIMENTAIRES ... 116
Alluvions ... 120
Terrains tertiaires ... 120
Terrains secondaires ... 120
Terrain crétacé ... 120
Terrain jurassique ... 120
Terrain de trias ... 121
Terrain pénéen ... 121
Terrains de transition ... 121
Terrain houiller ... 121
Terrain dévonien ... 121
Terrain silurien ... 122
Terrain cambrien ... 122
Terrains primitifs ... 122
TERRAINS IGNÉS ... 122
Roches métamorphiques ... 123
Age relatif et mode d'émission des roches ignées ... 124
CHALEUR CENTRALE. — SOULÈVEMENTS ... 126
MODE DE GISEMENT DES MINÉRAUX ... 128
DISTRIBUTION DES CORPS SIMPLES DANS LA NATURE ... 129

MÉCANIQUE CHIMIQUE ... 133
DES FORCES D'OU ÉMANENT LES ACTIONS CHIMIQUES ... 133
COMMENT ON EST CONDUIT A DÉFINIR, A CLASSER LES FORCES QUI PRENNENT PART AUX ACTIONS CHIMIQUES ... 134
Premier genre. — FORCES CHIMIQUES ... 134
Force de cohésion ... 135
Force d'affinité ... 136
Premier aspect. — De la force d'affinité considérée en elle-même d'une manière générale, abstraction faite de toute théorie ... 136
Deuxième aspect. — De la force d'affinité considérée relativement à l'antagonisme de propriétés que les corps qui y obéissent peuvent présenter ... 140
Force acide et force alcaline ... 140
Force comburante et force combustible ... 142
Troisième aspect. — De la force d'affinité, considérée relativement au non-antagonisme de propriétés de corps qu'elle réunit ... 142
Deuxième genre. — FORCES PHYSIQUES ... 144
Chaleur. — Lumière. — Électricité ... 144
Force physique inconnue (de contact ou catalytique) ... 145
Troisième genre. — FORCES MÉCANIQUES ... 145
COMMENT ON PEUT CONCEVOIR LA FORMATION DES COMPOSÉS CHIMIQUES ET LEUR DÉCOMPOSITION AU MOYEN DES FORCES ... 146
Premier aspect. — De l'action chimique au point de vue synthétique ... 148
1. Affinité de solution ... 148
2. Affinité capillaire ... 150
3. Affinité d'antagonisme ... 151
Force acide et force alcaline ... 151
Force comburante et force combustible ... 152
De l'intervention de la force expansive de la chaleur, relativement aux forces comburante, acide et alcaline ... 152
Affinité sans antagonisme ... 153

Pages.

Deuxième aspect. — De l'action chimique au point de vue analytique 153
1. Affinité de solution 153
2. Affinité capillaire 154
3. Affinité d'antagonisme 155

PREMIER CAS. — Action des dissolvants sur les principes immédiats d'un sel qui sont inégalement solubles 156

DEUXIÈME CAS. — De la force d'expansibilité ou de la volatilité, considérée relativement à la décomposition d'un sel acide, par un alcali ou par un sel 157

TROISIÈME CAS. — Influence de l'insolubilité dans la précipitation produite par l'addition d'un acide ou d'une base à la solution d'un sel 159

QUATRIÈME CAS. — Influence de l'insolubilité dans la décomposition mutuelle de deux sels solubles qui ne contiennent ni un même acide ni une même base 161

CINQUIÈME CAS. — Intervention d'un corps combustible dans la décomposition d'un sel dissous dans l'eau 164

SIXIÈME CAS. — Intervention d'un corps comburant dans la décomposition partielle d'un composé ternaire ou quaternaire, dont les éléments sont en général unis en vertu d'affinités incomplètes 166
Propriétés physiques 170
Propriétés chimiques 171
Propriétés organoleptiques 173

CONCLUSION 173

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS CET OUVRAGE 174

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS L'ÉTUDE DE CHAQUE CORPS 174

MÉTALLOÏDES 175

OXYGÈNE 175

OXYGÈNE ALLOTROPIQUE 186

HYDROGÈNE 199

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE 211

EAU 211

Principales espèces d'eaux naturelles 233
Eaux potables 234
Eaux de mers 249

Eaux minérales proprement dites 256
Eaux gazeuses 262
Eaux salines 264
Eaux ferrugineuses 269
Eaux sulfureuses 273
Eaux minérales artificielles 277

EAU OXYGÉNÉE 285

AZOTE 291

AIR ATMOSPHÉRIQUE 296
Analyse de l'air par le phosphore 298
Emploi des différents corps avides d'oxygène pour l'analyse de l'air 299
Analyse de l'air par l'hydrogène 301
Procédé de M. Brunner 314
Procédé de MM. Dumas et Boussingault 315
Dosage de l'eau contenue dans l'air 317
Détermination de l'acide carbonique contenu dans l'air 318

Pages.
Existence de l'ammoniaque dans l'air ... 320
Existence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air ... 321
Composition de l'air ... 322
Analyse de l'air confiné ... 324
L'air atmosphérique est-il une combinaison ou un mélange ... 331
Propriétés de l'air. — Phénomènes de combustion dans l'air ... 332

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE ... 344
ACIDE AZOTIQUE ... 345
Acide azotique anhydre ... 345
Acide azotique hydraté ... 347
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES HYDRACIDES ... 350
Eau régale ... 350
ACIDE HYPO-AZOTIQUE ... 364
ACIDE AZOTEUX ... 368
DEUTOXYDE D'AZOTE ... 369
PROTOXYDE D'AZOTE ... 376

COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE ... 384
AMMONIAQUE ... 384

CHLORE ... 404

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE ... 416
ACIDE CHLORIQUE ... 416
ACIDE PERCHLORIQUE ... 418
ACIDE CHLOREUX ... 420
ACIDE CHLOROCHLORIQUE ... 421
ACIDE HYPOCHLORIQUE ... 422
ACIDE HYPOCHLOREUX ... 424

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE ... 428
GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDRACIDES ... 428
ACIDE CHLORHYDRIQUE ... 432

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'AZOTE ... 443
CHLORURE D'AZOTE ... 443

BROME ... 445

COMBINAISONS DU BROME AVEC L'OXYGÈNE ... 448
ACIDE BROMIQUE ... 448
ACIDE HYPOBROMEUX ... 449

COMBINAISON DU BROME AVEC L'HYDROGÈNE ... 449
ACIDE BROMHYDRIQUE ... 449

COMBINAISON DU BROME AVEC L'AZOTE ... 453
COMBINAISON DU BROME AVEC LE CHLORE ... 453

IODE ... 454

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC L'OXYGÈNE ... 462
ACIDE IODIQUE ... 462
ACIDE PERIODIQUE ... 465
ACIDE HYPO-IODIQUE ... 466
ACIDE SOUS-HYPO-IODIQUE ... 467

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE ... 468

Pages.

Acide iodhydrique 468

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'AZOTE 472
Iodure d'azote 472

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE CHLORE 474
Protochlorure d'iode 474
Perchlorure d'iode 474

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE BROME 475

FLUOR 476

COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE 480
Acide fluorhydrique 480

COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LE BROME ET AVEC L'IODE 491

SOUFRE 492

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE 508
Acide sulfureux 508
Acide sulfurique 520
Acide sulfurique anhydre 520
Acide sulfurique de Nordhausen 523
Acide sulfurique ordinaire 525
Acide hyposulfureux 545

SÉRIE THIONIQUE 546
Acide dithionique 547
Acide trithionique 548
Acide tétrathionique 550
Acide pentathionique 550

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE 552
Acide sulfhydrique 552
Bisulfure d'hydrogène 567

COMBINAISON DU SOUFRE AVEC L'AZOTE 569
Azoture de soufre 569

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE 571
Protochlorure de soufre 572
Bichlorure de soufre 573
Chlorure de soufre 575
Perchlorure de soufre 575

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR 576

SÉLÉNIUM 577

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE 581
Oxyde de sélénium 581
Acide sélénieux 581
Acide sélénique 582

COMBINAISON DU SÉLÉNIUM AVEC L'HYDROGÈNE 583
Acide sélénhydrique 583

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE CHLORE 584
Protochlorure de sélénium 584
Bichlorure de sélénium 584

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE BROME ET L'IODE 585

Pages.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE FLUOR.... 585

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE SOUFRE.... 585

TELLURE.... 586

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'OXYGÈNE.... 587
ACIDE TELLUREUX.... 587
ACIDE TELLURIQUE.... 589

COMBINAISON DU TELLURE AVEC L'HYDROGÈNE.... 589
ACIDE TELLURHYDRIQUE.... 589

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE CHLORE.... 590
COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE BROME.... 591
COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'IODE.... 591
COMBINAISON DU TELLURE AVEC LE FLUOR.... 591
COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE SOUFRE.... 592
COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE SÉLÉNIUM.... 592

PHOSPHORE.... 593

RECHERCHE DU PHOSPHORE DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.... 608
FABRICATION DES ALLUMETTES.... 611

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.... 615
ACIDE PHOSPHORIQUE.... 616
Acide phosphorique anhydre.... 616
Acide métaphosphorique.... 620
Acide pyrophosphorique.... 621
Acide phosphorique ordinaire.... 623
ACIDE PHOSPHOREUX.... 633
Acide phosphoreux anhydre.... 633
Acide phosphoreux hydraté.... 633
ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE.... 635
ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.... 636
OXYDE DE PHOSPHORE.... 637

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.... 640
PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE.... 640
PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.... 643
PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX.... 644

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'AZOTE.... 652
AZOTURE DE PHOSPHORE.... 652
CHLOROPHOSPHURE D'AZOTE.... 654

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE.... 655
PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE.... 655
PERCHLORURE DE PHOSPHORE.... 657

COMBINAISONS DÉRIVÉES DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE.... 659

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE BROME.... 661
PROTOBROMURE DE PHOSPHORE.... 661
PERBROMURE DE PHOSPHORE.... 662

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'IODE.... 662
PROTO-IODURE DE PHOSPHORE.... 662
DEUTO-IODURE DE PHOSPHORE.... 663

Pages.

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC LE FLUOR. 663
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE..... 664
Sous-sulfure de phosphore..... 664
Protosulfure de phosphore 665
États isomériques du sous-sulfure et du protosulfure de phosphore..... 666
Trisulfure de phosphore..... 667
Pentasulfure de phosphore..... 667
Persulfure de phosphore..... 668
COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SÉLÉNIUM..... 668

ARSENIC..... 669

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE..... 671
Oxyde d'arsenic..... 671
Acide arsénieux..... 671
Acide arsénique..... 677
Recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement..... 680
COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE..... 697
Arséniure d'hydrogène solide..... 697
Hydrogène arsénié..... 697
COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE CHLORE..... 699
Chlorure d'arsenic..... 699
COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE BROME..... 701
COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC L'IODE..... 701
COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE FLUOR..... 701
COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE..... 702
Sous-sulfure d'arsenic..... 702
Bisulfure d'arsenic..... 702
Trisulfure d'arsenic..... 703
Pentasulfure d'arsenic..... 704
Persulfure d'arsenic..... 704
COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE SÉLÉNIUM..... 704
COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE PHOSPHORE..... 704

CARBONE..... 705

Diamant..... 706
Graphite..... 720
Noir de fumée..... 721
Charbon métallique..... 724
Coke..... 724
Charbon de bois..... 727
Charbon de Paris..... 733
Propriétés générales du charbon..... 736
Charbon animal..... 751
Noir de schiste..... 755
Combustibles fossiles..... 755
Gisement et recherche..... 755
Propriétés générales..... 759
Analyse des combustibles fossiles..... 762
Exploitation..... 772
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE..... 822
Oxyde de carbone..... 822

Pages.

ACIDE CHLOROXYCARBONIQUE.... 824
ACIDE CARBONIQUE.... 829
Acide carbonique gazeux.... 830
Fabrication des eaux gazeuses.... 833
Acide carbonique liquide.... 841
Acide carbonique solide.... 844
ACIDE RHODIZONIQUE.... 853
ACIDE CROCONIQUE.... 855
ACIDE MELLITIQUE.... 855
ACIDE PYROMELLITIQUE.... 857
COMPOSÉS DÉRIVÉS DU MELLITATE D'AMMONIAQUE.... 857
PARAMIDE.... 858
ACIDE EUCHROÏQUE.... 858
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.... 860
HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ.... 860
HYDROGÈNE BICARBONÉ.... 865
Éclairage au gaz.... 871
Historique.... 871
Houilles.... 873
Distillation de la houille.... 875
Épuration physique.... 886
Épuration chimique.... 888
Gazomètres.... 894
Essais du gaz.... 899
Combustion du gaz.... 902
Altération du gaz.... 908
Consommation du gaz.... 908
Produits secondaires de la fabrication du gaz.... 909
Emploi de l'hydrogène pour l'éclairage.... 910
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'AZOTE.... 913
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE CHLORE.... 914
SESQUICHLORURE DE CARBONE.... 914
PROTOCHLORURE DE CARBONE.... 916
SOUS-CHLORURE DE CARBONE.... 918
BICHLORURE DE CARBONE.... 919
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE BROME.... 921
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'IODE.... 922
COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE SOUFRE.... 922
PROTOSULFURE DE CARBONE.... 922
SULFURE DE CARBONE.... 923
COMPOSÉS DÉRIVÉS DU SULFURE DE CARBONE.... 932
SULFITE DE BICHLORURE DE CARBONE.... 932
CHLOROSULFURE DE CARBONE.... 933
ACIDE PERCHLOROCARBOSULFUREUX.... 933
SULFITE DE PROTOCHLORURE DE CARBONE.... 934
ACIDE CHLOROCARBOSULFUREUX.... 934
ACIDE CHLORORÉTHYLOSULFUREUX.... 935
ACIDE MÉTHYL-SULFUREUX.... 935
COMBINAISON DU CARBONE AVEC LE SÉLÉNIUM.... 936

Pages.

COMBINAISON DU CARBONE AVEC LE PHOSPHORE 936

CYANOGÈNE 937

PARACYANOGÈNE 944

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE 946

ACIDE CYANIQUE 946

ACIDE FULMINIQUE 949

ACIDE CYANURIQUE 949

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE 951

ACIDE CYANHYDRIQUE 951

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE 962

CHLORURE DE CYANOGÈNE GAZEUX 963

CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE 964

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE 966

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC LE BROME 967

BROMURE DE CYANOGÈNE 967

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC L'IODE 967

IODURE DE CYANOGÈNE 967

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC LE PHOSPHORE 968

COMPOSÉS DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE 968

SULFOCYANURES 968

ACIDE SULFOCYANHYDRIQUE 969

SULFOCYANOGÈNE. — CYANOXYSULFIDE 970

ACIDE PERSULFOCYANHYDRIQUE 971

Action de la chaleur sur l'acide persulfocyanhydrique 971

Action de la chaleur sur le sulfocyanhydrate d'ammoniaque 972

MELAM. — MÉLAMINE. — AMMÉLINE. — AMMÉLIDE 973

MELLON ET SES DERIVÉS 974

ACIDE CYAMÉLURIQUE 977

ACIDE CYANILIQUE 978

ACIDE SULFHYDROMELLONIQUE 978

ACIDE SÉLÉNIOCYANHYDRIQUE 979

BORE 980

BORE AMORPHE 980

BORE GRAPHITOÏDE 985

BORE CRISTALLISÉ 986

COMBINAISON DU BORE AVEC L'OXYGÈNE 990

ACIDE BORIQUE 990

COMBINAISON DU BORE AVEC L'HYDROGÈNE 1004

COMBINAISON DU BORE AVEC L'AZOTE 1005

AZOTURE DE BORE 1005

COMBINAISON DU BORE AVEC LE CHLORE 1006

CHLORURE DE BORE 1006

COMBINAISON DU BORE AVEC LE BROME 1008

BROMURE DE BORE 1008

COMBINAISONS DU BORE AVEC LE FLUOR 1009

Pages.

FLUORURE DE BROME 1009
ACIDE FLUOBORIQUE 1010
ACIDE HYDROFLUOBORIQUE 1011

COMBINAISON DU BORE AVEC LE SOUFRE 1011
SULFURE DE BORE 1011

SILICIUM 1013
SILICIUM AMORPHE 1013
SILICIUM GRAPHITOIDE 1017
SILICIUM CRISTALLISÉ 1018

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE 1020
PROTOXYDE DE SILICIUM HYDRATÉ 1020
ACIDE SILICIQUE OU SILICE 1022
Résinite 1033
Quartz incolore cristallisé 1037
Quartz coloré 1040
Agates 1040
Silex pyromaque (pierre à feu) 1041
Quartz terreux 1041
Silex meulière 1043
Jaspe 1043
Grès 1044

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'HYDROGÈNE 1045
HYDROGÈNE SILICIÉ 1045

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE CHLORE 1047
CHLORURE DE SILICIUM 1047
CHLORHYDRATE DE CHLORURE DE SILICIUM 1049

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE BROME 1051
BROMURE DE SILICIUM 1051
BROMHYDRATE DE BROMURE DE SILICIUM 1051

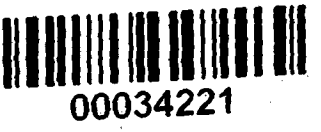
COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'IODE 1052
IODURE DE SILICIUM 1052
IODHYDRATE D'IODURE DE SILICIUM 1052

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE FLUOR 1052
FLUORURE DE SILICIUM 1052
ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE 1054

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE SOUFRE 1056
SULFURE DE SILICIUM 1056
COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE CARBONE 1059

FIN DE LA TABLE.

CORBEIL, TYPOGRAPHIE ET STÉRÉOTYPIE DE CRÉTÉ.


00034221

Digitized with financial assistance from the
Government of Maharashtra
on 23 March, 2016